This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

CHEMISTRY LIBRARY
CL 19M1 N

Digitized by Google

HARVARD UNIVERSITY

LIBRARY OF THE

CHEMICAL DEPARTMENT

HARVARD COLLEGE LIBRARY

BOUGHT FROM THE INCOME OF THE FUND
BEQUEATHED BY
PETER PAUL FRANCIS DEGRAND
(1787–1855)
OF BOSTON

FOR [redacted]ICALS ON THE EXACT SCIENCES
[redacted]OMY AND OTHER SCIENCES
[redacted] AND TO NAVIGATION

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE

DE BELGIQUE

—

1906

Digitized by Google

Digitized by Google

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE

DE BELGIQUE

(ANCIENNEMENT ASSOCIATION BELGE DES CHIMISTES)

fondée le 14 avril 1887

VINGTIÈME ANNÉE. — 1906

BRUXELLES

HAYEZ, IMPRIMEUR DES ACADÉMIES ROYALES DE BELGIQUE

RUE DE LOUVAIN, 112

—

1906

Digitized by Google

Oct 16, 1905
Harvard University
Chemical Laboratory
Deg'and fund

COMITÉ DE RÉDACTION :

L. Crismer; O. Dony; R. Lucion; Ch. Masson; A. Van Engelen;
H. Van Laer; J. Wauters.

COLLABORATEURS :

L. L. de Koninck; L. Herlant; J. Jacobsen; A. J. J. Vandevelde;
M. Willenz.

Digitized by Google

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE

DE BELGIQUE

Vingtième année. — Nos 1-2. — Janvier-Février 1906.

COMITÉ CENTRAL.

Extraits du procès-verbal de la séance du 10 janvier 1906.

Présents : MM. Crismer, président, J. Graftiau, A. Herlant, Lucion, Lonay, Ch. Masson, Puttemans, Schoofs, Vandevelde, Van Laer et J. Wauters, secrétaire général.

Excusés : MM. Hoton et Lejeune.

* * *

Le Comité reçoit notification du décès de M. Spinette, pharmacien, membre de la Société.

* * *

Sont admis membres effectifs :

A. — *Pour la Section de Bruxelles.*

M. **Granzella, Robert**, chimiste, Galerie de la Reine, 38, à Bruxelles, présenté par MM. Puttemans et Wauters.

M. **Van Rysselberghe, F.**, professeur de sciences naturelles à la section d'Athénée de Saint-Gilles, rue Henri Wafelaerts, 20, Bruxelles, présenté par MM. Van Laer et Wauters.

B. — *Pour la Section de Gand.*

M. **Adan, Robert**, docteur en sciences, préparateur à l'Université, rue de Flandre, 33, à Gand, présenté par MM. Gilson et Poppe.

M. **Angenot, P.**, chimiste, boulevard Léopold, 51, à Gand, présenté par MM. Vandevelde et F. Leperre.

M. **Van Hove, Henri**, chimiste, rue des Baguettes, 3, à Gand, présenté par MM. Poppe et Zeneberght.

Digitized by Google

C. — *Pour la Section de Liége.*

M. Pommerenke, Henri, pharmacien, docteur en sciences, rue Saint-Pierre, 10, à Liége, présenté par MM. de Koninck et Prost.

*
* *

M. Bouckaert, A., pharmacien, avenue Brugmann, 87, à Bruxelles, et
M. Meyer, Henri, ingénieur, Grand'route, à Wasmuel,
membres associés, sont, sur leur demande, nommés membres effectifs.

*
* *

Le Comité fixe au 28 janvier la date de l'Assemblée générale et en arrête l'ordre du jour.

Il décide de présenter à cette Assemblée un vœu relatif aux Congrès de chimie appliquée, rédigé par M. Wauters, et de proposer la ville de Mons comme siège de la réunion annuelle de la Société.

Le Secrétaire général,
J. Wauters.

SECTION DE LIÉGE.

Séance du 16 décembre 1905.

La séance est ouverte à 8 heures, sous la présidence de **M. Gillet**, président.

Présents : MM. Beyne, de Koninck, Delaye, Ghysen, Groffier, Grosjean, Huybrechts, Laoureux, Ledent, Legrand, Lhoest, Moor, Noaillon, Palmer, E. Raymond, Sambon, Schoofs et Hairs, secrétaire.

M. le **Secrétaire** donne lecture du procès-verbal de la dernière séance, qui est adopté.

M. **Lorent** a choisi comme sujet de la seconde conférence qu'il veut bien nous faire les *Expériences et hypothèses de G. Le Bon sur l'évolution de la matière*. Force nous est de résumer très succinctement la savante causerie qui pendant plus d'une heure a captivé l'attention de l'auditoire :

« Le Dr G. Le Bon a constaté et affirmé que la radio-activité est une propriété universelle de la matière, se manifestant sous l'action d'excitants appropriés.

» Ce fait nouveau l'a conduit à une revision des théories courantes sur la constitution de la matière.

Digitized by Google

» Il en a conclu que l'atome est complexe et qu'il est le siège d'une énergie intra-atomique non encore étudiée. Mais il a tort de croire, avant toute étude quantitative, que l'existence de cette forme d'énergie est contradictoire avec les principes de la thermodynamique.

» Le Bon regarde la radio-activité comme résultant de la dissociation de l'atome; l'émission des corps radio-actifs serait formée de ces produits de dissociation (émanations, ions, électrons, etc.). Mais il n'a pas prouvé, comme il le croit, que ces produits sont des formes de transition entre le pondérable et l'impondérable, entre la matière et l'éther.

» Le Bon admet encore que les atomes de tous les corps simples sont formés des mêmes éléments, conclusion plus absolue que ne le comportent les faits invoqués à l'appui.

» Enfin, il admet la variabilité tant des corps simples que des corps composés, mais en posant le problème d'une façon vague et sans apporter aucun élément indiscutable d'une solution rigoureuse. »

De chaleureux applaudissements accueillent les conclusions de l'orateur, et M. le **Président** se fait l'interprète de l'assemblée en remerciant M. Lorent de nous avoir fait connaître l'œuvre du Dr Le Bon et en le félicitant de son talent d'exposition.

Il est procédé ensuite à la nomination du Bureau de la Section pour l'année 1906 et au choix de deux délégués au Comité central.

L'unanimité des suffrages se porte, pour la présidence, sur M. Schoofs, qui remercie ses collègues de l'honneur qui lui est fait et compte sur leur concours pour lui faciliter une tâche dont il ne se dissimule pas les difficultés.

M. Legrand est nommé vice-président.

MM. Hairs et Huybrechts continueront à remplir les fonctions de secrétaire et de secrétaire adjoint.

De même MM. Schoofs et Waleffe acceptent la mission de représenter la Section au Comité central.

M. **de Koninck** nous montre ensuite quelques appareils nouveaux, parmi lesquels se remarquent surtout des agitateurs mécaniques fort ingénieux et toute une série de flacons laveurs de formes variées.

M. **Noaillon** signale une application possible d'un de ces flacons à la préparation commode de l'eau chargée d'acide sulfhydrique.

Enfin, M. **Delaye** termine la séance en traçant un aperçu d'une intéressante conférence que M. Sabatier, membre de l'Institut de France, a donnée récemment sur les *Métaux ferments en chimie organique* (voir page 13).

Après quelques mots de M. **Gillet** pour remercier les membres de la Section de leur assiduité et les assurer que, sa charge présidentielle

Digitized by Google

expirée, il continuera à participer activement aux réunions, la séance est levée à 10 1/2 heures.

Le Secrétaire,
EUG. HAIRS.

SECTION DE BRUXELLES.

Séance du 20 décembre 1905.

La séance est ouverte à 8 1/2 heures, sous la présidence de M. **Puttemans**, président.

Présents : Mlles Van Duuren, P. Dalebroux, MM. Ch. Masson, Lucion, Mainsbrecq, Pauwels, Schoonjans, Vanderhaegen, Zanner, Groll, Courtiaux, Geirnaert, Dumont, Erculisse, Robert, Furstenhoff, Drapier, Timmermans, Wauters, Ghysen et L. Herlant, secrétaire.

Il est procédé à la nomination du Bureau, d'un délégué et d'un délégué suppléant au Comité central pour 1906.

Sont nommés :

Président : M. VAN ENGELEN ;

Vice-Présidents : Mlle VAN DUUREN et M. CH. MASSON ;

Secrétaire : M. O. DONY ;

Secrétaire adjoint : M. GHYSEN ;

Délégué au Comité central : M. PUTTEMANS ;

Délégué suppléant : M. MAINSBRECQ.

M. **Lucion** présente la critique des différentes méthodes employées habituellement pour le *Dosage des impuretés dans l'ammoniaque liquide*, en montrant l'imperfection des résultats obtenus. Il expose le procédé usité par M. De Paepe et par lui dans les laboratoires Solvay, permettant une analyse complète de l'ammoniaque et donnant le dosage exact de l'ammoniaque réelle et des différentes impuretés qui peuvent s'y trouver.

M. **Wauters** entretient la Section des *Falsifications nombreuses du beurre au moyen du beurre de coco* qu'il a constatées dans ces derniers temps.

Il rappelle les données qui permettent de conclure à la présence de cette matière grasse : non-concordance de l'indice Reichert-Meissl avec la température critique de dissolution dans l'alcool ; dosage des acides gras volatils insolubles par le procédé qu'il a préconisé il y a quelques années et qui a été modifié depuis par Polenske et par Müntz ; examen microscopique à la lumière polarisée et avec une lame de gypse, qui permet de découvrir les cristaux caractéristiques du beurre de coco.

Digitized by Google

Il signale que, pour les deux premières données, il a trouvé dans ces derniers temps quelques beurres purs, à indice Reichert-Meissl élevé, donnant une assez grande quantité d'acides volatils insolubles (ce qui correspond du reste aux constatations faites par Polenske) et ne donnant plus la concordance signalée plus haut.

Les falsificateurs, pour détruire la cristallisation du beurre de coco, qui permet de déceler avec certitude la présence de ce produit, dissolvent celui-ci dans de l'huile de coton. On obtient ainsi une masse à peu près de la consistance du beurre, ne présentant plus que des cristallisations confuses et ayant une température critique de dissolution et un indice au butyro-réfractomètre assez semblables à ceux du beurre.

Un beurre ainsi falsifié a donné :

Indice au butyro-réfractomètre à 40° : 42°;

Température critique de dissolution dans l'alcool (D. = 0.7967) : 52°5;

Indice Reichert-Meissl : 27.1;

Indice d'acides volatils insolubles : 5.1;

Densité à 100° (eau à 15° = 1) : 0.8665;

(L'huile de coton et le beurre de coco ont une densité supérieure à celle du beurre.)

Très forte réaction de l'huile de coton.

D'autres échantillons de provenance française étaient falsifiés par une margarine à base d'oléo-margarine, de beurre de coco et d'huile de coton.

La séance est levée à 10 1/2 heures.

Le Secrétaire,
L. Herlant.

SECTION DE MONS.

Séance du 22 décembre 1905.

La séance est ouverte à 15 1/2 heures, sous la présidence de **M. Lonay**, président.

Présents : MM. Mirland, Baland, Canet, Debaisieux, Durieux, Duthoit, Goblet, Laurent, Laute, Molhant et Ledoux, secrétaire.

Le procès-verbal de la dernière séance est adopté à l'unanimité.

Il est procédé au renouvellement du Bureau. Après dépouillement des bulletins de vote, sont déclarés élus :

Président : M. Alex. Lonay;

Vice-Président : M. V. Mirland;

Secrétaire : M. Eug. Ledoux;

MM. Molhant et Goblet sont réélus, pour un nouveau terme d'un an, délégué et délégué suppléant au Comité central.

Digitized by Google

M. **Goblet**, rappelant sa conférence du 27 octobre dernier sur l'*Étude chimique des foins et fourrages du bassin de Mons*, constate que son travail a été forcément incomplet, car il ne possédait pas tous les renseignements nécessaires pour mener à bonne fin cette étude. Toutefois, celle-ci a intéressé vivement les cultivateurs présents à la conférence, et ils ont exprimé le désir que ce travail fût entrepris d'une façon complète, le résultat obtenu devant donner une indication certaine sur la valeur des différents foins et fourrages.

M. Goblet propose donc à l'assemblée d'émettre un vœu demandant au Département de l'Agriculture de s'intéresser à ce travail, en aidant les chimistes chargés de l'exécuter par les renseignements utiles que son administration est à même de fournir, et voire même par son appui pécuniaire.

M. **Lonay**, tout en approuvant l'idée de M. Goblet, voudrait voir annexer à ce vœu le plan des recherches à entreprendre, de façon à éclairer complètement le Département de l'Agriculture sur la nécessité et l'importance du travail à exécuter.

M. **Goblet** se charge volontiers de rédiger ce rapport, qu'il présentera à la prochaine séance.

La séance est levée à 17 heures.

Le Secrétaire,
E. Ledoux.

SECTION DE CHARLEROI.

Séance du 30 décembre 1905.

La séance est ouverte à 8 heures, sous la présidence de M. **Lecocq**, président.

Présents : MM. A. Clausset, Alb. Lejeune et H. Vandervoort, secrétaire.

M. le **Président** aborde l'ordre du jour et procède au renouvellement du Bureau, ainsi reconstitué :

Président : M. Jules Hanappe ;
Vice-président : M. Alphonse Henryon ;
Secrétaire : M. Hector Vandervoort ;
Secrétaire adjoint : M. Arthur Clausset ;
Délégué au Comité central : M. Albert Lejeune ;
Délégué suppléant : M. Jules Hanappe.

M. le **Secrétaire** se fait l'interprète de l'assemblée pour remercier son infatigable président, M. Lecocq, du dévouement qu'il a toujours apporté à notre Association. M. Lecocq a droit à toute notre reconnais-

Digitized by Google

sance, car si la Section de Charleroi subsiste encore aujourd'hui, c'est grâce à la peine qu'il s'est donnée pour nous entretenir pendant plusieurs années de questions de plus en plus intéressantes et parfois dans des domaines bien différents.

M. Lecocq remercie à son tour et profite de l'occasion pour faire appel à la bonne volonté des membres; il espère que cette année la Section de Charleroi verra s'accroître le nombre de ses séances.

M. Lecocq nous fait ensuite une intéressante communication sur les avantages de l'*Emploi d'un désincrustant insoluble dans l'eau : l'aluminate de baryte.*

Après nous avoir indiqué clairement les diverses réactions chimiques que les désincrustants solubles et insolubles provoquent dans l'eau, M. Lecocq attire l'attention sur les inconvénients de l'emploi des désincrustants solubles, qui, finalement, laissent de l'alcali en liberté, s'accumulent dans les chaudières et attaquent les parois. L'aluminate de baryte, au contraire, mélangé avec un peu de chaux, par un traitement dans certaines conditions, permet d'obtenir une eau parfaitement épurée et exempte d'alcali.

Après quelques échanges de vues, M. le **Président** lève la séance à 9 1/2 heures.

Le Secrétaire,
H. VANDERVOORT.

Les langues admises dans les congrès internationaux de chimie.

par L. L. DE KONINCK.

Dans un des derniers numéros de la *Chemiker Zeitung* (1), un lecteur de ce journal exprime le regret de ce que, pour le Congrès de Rome, la langue italienne ait été admise au même titre que l'allemand, l'anglais et le français, comme langue véhiculaire.

Évidemment l'idéal serait qu'il n'y eût qu'une langue, et, à défaut de cette unité, il serait préférable, si tous les chimistes étaient capables, non de comprendre l'une des trois langues du Nord (ceci on peut, je pense, l'admettre), mais de s'exprimer couramment en l'une de ces trois langues, il serait préférable, dis-je, de donner satisfaction au lecteur de la *Chemiker Zeitung*.

(*) *Chemiker Zeitung*, **30** (1906), 141, n° du 17 février.

Digitized by Google

Mais n'oublions pas que *nous allons à Rome*, que ce sont les Italiens qui nous reçoivent, que certainement un très grand nombre de chimistes italiens viendront au Congrès et tiendront à honneur de prendre part aux communications et aux discussions. Leur refuser de s'exprimer en leur langue nationale n'est pas possible. Si l'on ne voulait pas admettre l'italien comme langue véhiculaire à notre réunion, il ne fallait pas accepter l'invitation si cordiale de nos confrères du Midi.

Au surplus, le président du Congrès, M. le sénateur Paterno, a dit à Berlin, ainsi que le rappelle la *Chemiker Zeitung :* « Nous ferons tout ce qui dépendra de nous pour vous rendre la visite que vous nous ferez le plus agréable possible »; et je ne doute pas que, dans ce but, les chimistes italiens qui se sentiront capables de s'exprimer couramment dans l'une des trois langues citées plus haut, tiendront à honneur de le faire.

Mais il ne faudrait peut-être pas beaucoup d'articles du genre de celui auquel j'ai cru devoir répondre, pour exciter leur amour-propre national et les porter à user de leur droit, au grand dam d'eux-mêmes et des autres.

Liége, 22 février 1906.

Digitized by Google

TRAVAUX ORIGINAUX

Les métaux ferments en chimie organique,

par M. Paul Sabatier,
Membre correspondant de l'Institut de France,
Professeur à l'Université de Toulouse.

Conférence faite dans la Section française de l'Exposition internationale de Liége, le 7 septembre 1905, sous la présidence de M. Louis Henry, *professeur à l'Université de Louvain.*

Après avoir remercié l'éminent chimiste qui a bien voulu venir présider cette séance et lui adresser la bienvenue en termes si flatteurs, l'auteur fait un historique rapide de la notion générale des ferments.

A côté des ferments organisés, tels que la levure de bière, on a défini les ferments solubles, comme la diastase de l'orge germé et les oxydases végétales. Ces dernières semblent agir par les petites doses de sel manganeux qu'elles renferment : une trace de sel manganeux peut les remplacer pour provoquer les oxydations, en vertu d'un mécanisme sans doute identique. On est ainsi conduit à appeler ferment tout corps qui, en vertu de combinaisons temporaires qu'il contracte dans un système, peut y transformer des doses illimitées de matières.

On doit rapprocher des oxydases le platine divisé qui détermine, par sa présence, beaucoup d'oxydations directes : on savait aussi qu'il pouvait parfois provoquer des hydrogénations directes, par exemple le changement de l'oxyde azotique en ammoniac, de l'éthylène en éthane.

Contrairement aux idées anciennes, l'auteur voit à la base de ces faits, non pas des phénomènes purement physiques, mais des actions chimiques dues à la production de combinaisons instables du platine avec l'oxygène ou l'hydrogène : ce qui conduit à considérer ce métal comme un véritable ferment. Guidé par cette idée, il a généralisé beau-

Digitized by Google

coup, avec son collaborateur, M. Senderens, la fonction hydrogénante du platine divisé, et il a pu découvrir que des propriétés analogues, mais beaucoup plus puissantes, appartiennent à divers métaux communs réduits de leurs oxydes : cuivre, cobalt et surtout nickel.

Quand on dirige sur du nickel réduit un mélange d'éthylène et d'hydrogène, on forme de suite de l'éthane. On l'explique en admettant qu'il s'est produit tout d'abord un hydrure de nickel instable qui, au contact de l'éthylène, lui cède son hydrogène en régénérant le métal, qui recommence indéfiniment le même mécanisme.

L'hydrure instable de nickel peut également être engendré à partir de l'hydrogène arraché à des corps complexes : il en résulte des dislocations moléculaires. C'est ce qui a lieu sur l'éthylène seul au-dessus de 300°.

Des combinaisons temporaires instables analogues peuvent être formées par le métal avec l'oxyde de carbone, avec l'ammoniac; exceptionnellement, celle avec l'oxyde de carbone est assez stable au-dessous de 180° pour être isolée : c'est le nickel-carbonyle.

L'emploi des métaux divisés comme ferments d'hydrogénation ou de dédoublement a permis à l'auteur d'instituer, avec M. Senderens, des méthodes très fécondes, surtout en chimie organique, où elles s'appliquent à la plupart des corps volatils au-dessous de 300°.

I. *Hydrogénations.* — Les réactions qui pouvaient être accomplies par les anciennes méthodes (voie humide) le sont généralement avec beaucoup d'avantages par la nouvelle, parce qu'elle est d'application très simple, continue et sans danger, et aussi parce que les rendements sont habituellement extrêmement élevés. Ainsi on prépare très facilement les carbures forméniques à partir des carbures éthyléniques, l'alcool isopropylique à partir de l'acétone, l'aniline à partir de la nitrobenzine (au moyen du gaz à l'eau sur le cuivre vers 300°). On obtient parfois des produits accessoires plus intéressants que le produit principal : les amines primaires engendrées par la méthode sont habituellement accompagnées des amines secondaires (hydrogénation des nitriles et des oximes) et même tertiaires (nitriles).

La nouvelle méthode atteint des résultats qui étaient inaccessibles par les méthodes anciennes, par exemple :

1° L'hydrogénation directe du noyau aromatique dans la benzine, le phénol, l'aniline et leurs homologues, ce qui conduit facilement à la synthèse des composés cyclo hexaniques;

2° La transformation en méthane de l'oxyde de carbone ou de l'anhydride carbonique.

Digitized by Google

II. *Dislocations moléculaires.* — L'auteur en examine trois cas principaux :

1° Le nickel agissant sur l'acétylène seul ou mélangé d'hydrogène conduit à la synthèse des pétroles forméniques de Pensylvanie, ou des pétroles cycliques du Caucase, ou à des pétroles mixtes, selon les conditions de mélange et de température, ce qui permet d'édifier une théorie générale de la genèse des divers pétroles à l'intérieur de la terre.

Au contact du cuivre au-dessus de 180°, l'acétylène fournit un carbure solide très condensé : le cuprène ;

2° L'action du cuivre vers 300° fournit une méthode pratique très avantageuse pour préparer les aldéhydes ou les acétones, par dédoublement des alcools correspondants ;

3° L'oxyde de carbone subit, au contact du nickel divisé au-dessus de 250°, une action énergique qui le détruit en anhydride carbonique et charbon. Ce charbon, très divisé et intimement mélangé au métal, est attaqué facilement vers 500° par la vapeur d'eau et donne un mélange d'hydrogène, d'anhydride carbonique et, par suite, de méthane ; en enlevant le gaz carbonique, on arrive à un mélange gazeux utilisable industriellement pour l'éclairage ou le chauffage.

L'auteur insiste sur les analogies d'allure des réactions accomplies par le nickel divisé et des fermentations.

1° Comme les ferments organisés, les métaux divisés manifestent une activité très inégale selon les conditions de leur préparation : ils sont d'autant plus actifs qu'ils sont plus divisés, c'est-à-dire qu'ils ont été obtenus à température plus basse ;

2° Comme les ferments vivants, les métaux-ferments sont atteints et tués par des traces de certaines substances toxiques qui sont ici les produits sulfurés, chlorés, bromés, iodés ;

3° Les phases du phénomène comportent, comme pour les fermentations proprement dites, trois périodes successives : la période courte d'éducation du ferment, la période de vie normale, enfin, la période de déclin ou de vieillissement, qui aboutit à l'inactivité totale ou à la mort du ferment. Avec les métaux agissant sur des matières pures, la période utile peut durer très longtemps.

En terminant, l'auteur exprime l'espoir que les nouvelles méthodes seront utilisées, non seulement par les laboratoires de recherches, mais encore par la grande industrie chimique.

Digitized by Google

Le poids moléculaire du chlorure ferrique en solution (*),

par J. TIMMERMANS.

1. **Exposé historique.** — Depuis les recherches de Dumas sur les densités de vapeur, on sait que le chlorure ferrique présente des anomalies au sujet de sa grandeur moléculaire ; cette étude, poursuivie pendant plus de cinquante ans, conduit à la conclusion suivante : A une température relativement peu élevée, la densité de vapeur correspond à peu près au poids moléculaire double (Fe^2Cl^6), mais elle diminue progressivement à température croissante jusqu'à une valeur constante répondant à la formule simple ($FeCl^3$).

Quand les méthodes osmotiques furent entrées dans la pratique, on les appliqua bientôt à l'examen des solutions de chlorure ferrique ; je réunis en un tableau les différentes valeurs obtenues jusqu'aujourd'hui. $FeCl^3 = 162.5$.

Dissolvant °/₀.	Poids moléc. trouvé.	Auteurs.
	Alcool.	
2.86	156.62	MÜLLER, *C. R.*, **110**, 644, 1894.
4.416	163.80	
6.556	160.41	
10.132	161.83	
2.37	193	BECKMANN, *Z. für Physikal. Chem.*, **46**, 860, 1903.
4.18	185	
6.66	176	
9.01	170	
11.57	163	
	Éther.	
2.006	131.1	MÜLLER.
2.888	145	
6.985	171.3	
11.467	200	
2.82	160	LESPIEAU, *C. R.*, **125**, 1094, 1897.
5.58	170	
8.77	180	

(*) Extrait de la thèse de doctorat. Bruxelles, 1905.

Digitized by Google

Éther (*suite*).

5.61	164	Beckmann.
7.31	166	
9.31	167	
10.76	174	
12.70	175	
1.53	170	
3.76	182	
5.43	185	

Pyridine.

0.28	146.05	Stephani, Thèse, Zurich.
2.07	150.05	

Nitrobenzène.

1.4792	318.9	Kahlenberg, *J. of Physical Chemistry*, **3**, 12, 1899.
1.651	269.6	
1.9661	241.7	
2.2582	229.2	
3.0566	203	
3.4823	196.2	
4.0097	188.9	
4.7389	190.8	

Oxychlorure de phosphore.

0.5307	63.67	Oddo, *Atti della Reale Acad. Lincei*, I, 452, 1901; et II, 427, 1904.
1.8426	135.17	
2.8633	127.61	

Tribromure d'arsenic.

0.129	143.4	Walden, *Z. für anorg. Ch.*, **29**, 375, 1902.

De plus, Beckmann a fait quelques autres observations : dans le brome, la solubilité est trop faible pour permettre une détermination tonométrique; dans le benzile et l'oxychlorure de phosphore, il y a des indices de polymérisation, ce qui, pour ce dernier corps, est en contradiction avec les données de Oddo. Enfin, Biltz, dans son petit traité,

Digitized by Google

Die Praxis der Molekulargewichte (édition allemande, p. 141, 1897), attire l'attention sur une cause d'erreur qui a son importance : c'est la facilité avec laquelle le $FeCl^3$ réagit avec les corps organiques en donnant un dégagement de HCl; néanmoins, dans les cas étudiés par Beckmann, cet aléa paraît pouvoir être écarté et, d'autre part, dans mes propres essais, je n'ai jamais pu constater ce phénomène.

En résumé, on n'a pas encore trouvé de dissolvant où le chlorure ferrique ait nettement des molécules doubles, et la question reste ouverte.

2. **Méthode. Choix du dissolvant.** — Le chlorure ferrique employé dans mes expériences est le produit sublimé et purissime de Kahlbaum; je dois néanmoins faire remarquer qu'il contient toujours une petite quantité d'oxychlorure insoluble, correspondant à un déficit de chlore de $^1/_2$ °/₀ environ.

Les méthodes et appareils employés sont ceux de Beckmann, bien connus.

Les dissolvants étaient des produits purs et soigneusement desséchés.

Dans mes essais, le point fondamental était la recherche de dissolvants appropriés; je crois rendre service en reproduisant ci-dessous une liste aussi complète que possible des dissolvants déjà connus et de ceux que j'ai examinés moi-même; la plupart sont empruntés aux travaux de Kahlenberg et Lincoln (*) et Patten (**); les déterminations qui me sont personnelles sont suivies d'un (T). Dans le cas où le degré de solubilité est connu approximativement, je l'ai indiqué au moyen des signes conventionnels suivants : solubilité inférieure à 0.5 °/₀ (*caractères italiques*); solubilité supérieure à 0.5 °/₀ (**caractères gras**).

Eau, alcool méthylique, alcool éthylique, alcool amylique (T), **alcool allylique**, *alcool benzylique*, glycol éthylénique, **glycérine** (Cattaneo, *Atti*, Rome, 1893, II, 112), **phénol** (T), métacrésol, **éther**, anisol, **phénétol** (T), **anéthol** (T), **méthylal** (Eidmann, Thèse, Giessen, 1899), **sulfures de méthyle et d'éthyle** (T), anhydride acétique, **sulfonal** (T).

Aldéhyde acétique, chloral anhydre, **paraldéhyde, benzaldéhyde, salicyl aldéhyde**, aldéhyde cinnamique, *furfurol*.

Acétone, méthylpropylcétone, acétophénone, benzophénone, *benzoyl-p-xylol* (T).

(*) *J. of physical Ch.*, **3**, 12, 1899.
(**) *Idem*, **3**, 457, 1899.

Digitized by Google

Acides acétique et benzoïque (T), acide stéarique (insoluble, T), chlorures d'acétyle et de benzoyle, épichlorhydrine.

Éthers composés d'acides gras, cyan-, monochlor- et **acéto-acétate d'éthyle**, carbonate et chlorcarbonate d'éthyle, **oxalate d'éthyle, benzoate d'éthyle.**

Dipropylamine (réagit, STEPHANI, Thèse, Zurich), **amylamine** (KAHLENBERG, *Jl of phys. Ch.*, **7**, 254), **aniline** (réagit, T), méthyl- et diméthylaniline, o- et m-toluidine, xylidine asymétrique (insoluble), benzylamine, *diphénylamine* (T), **pyridine, pipéridine,** quinoléine, phénylhydrazine.

Nitrobenzène, o- et **m-nitrotoluène.**

Acide cyanhydrique (KAHLENBERG, *Jl of phys. Ch.*, **6**, 447); benzonitrile.

Sulfocyanures de méthyle, d'éthyle et **d'amyle, isosulfocyanure d'éthyle** (KAHLENBERG, *Z. für phys. Ch.*, **46**, 64).

Nitrite d'amyle, nitrate d'éthyle.

Chlorure et bromure de méthyle et d'éthyle (T). Chlorure et iodure de méthylène, **chloroforme, bromoforme,** tétrachlorure de carbone (insoluble, T); *chlorure et bromure d'éthylène* (T); bromure de phényle, mono-, bi- et trichlorure de benzylidène.

Heptane, amylène, *benzène, xylol, toluol,* éthylbenzol (réagissent, T); cymol, menthol, naphtaline (T).

Sulfure de carbone (insoluble, T); *nickel-carbonyle* (réagit, MITTASCH, *Z. für phys. Ch.*, **48**, 38); peroxyde d'azote (insoluble, FRANKLAND et FARMER, *J. Ch. Soc.*, London, 1901, 1361).

Chlorure de sulfuryle, oxychlorure de phosphore (ODDO, *Atti*, Rome, 1901, 1, 452).

Trichlorure de phosphore (insoluble, WALDEN, *Zf. phys. Ch.*, **43**, 460), *trichlorure d'arsenic* (WALDEN, *Zf. anorg. Ch.*, **25**, 210); *tribromure d'arsenic, tribromure de phosphore, trichlorure d'antimoine* (TOLLOCZKO, *Zf. phys. Ch.*, **30**, 706).

Chlore (T); brome (bromure ferrique peu soluble, BECKMANN, *Z. für phys. Ch.*, **46**, 850).

Iode (iodure ferrique peu soluble, T).

3. **Résultats expérimentaux.** — En présence de cette centaine de dissolvants, je devais faire une sélection ; sauf dans quelques essais préliminaires d'orientation, j'ai examiné surtout des dissolvants peu dissociants,

Digitized by Google

soit à cause de leur complexité, soit à cause de leur caractère fonctionnel. Je réunis mes résultats en tableau, comme précédemment.

$FeCl^3 = 162.5$. $Fe^2Cl^6 = 325$.

Dissolvant % de la solution.	Abaissement ou élévation thermométriques.	Poids moléculaire trouvé.	*Remarques.*
		Acétone.	
1.228	0.15	140	
1.953	0.225	145.3	En solution très diluée, il y a dissociation ; le poids moléculaire devient normal quand la concentration augmente ; à solution assez concentrée, il y a réaction avec dépôt d'oxychlorure.
2.118	0.25	144.8	
2.542	0.27	160.9	
2.609	0.265	168.35	
3.124	0.42	127.19	
3.125	0.50	107.21	
		Benzophénone.	
1.056	0.44	210.72	La deuxième détermination est très aléatoire, parce qu'une faible quantité de $FeCl^3$ est restée non dissoute. Les quatre autres montrent, comme pour les solutions de $FeCl^3$ dans la nitrobenzine, une diminution progressive du poids moléculaire à concentration croissante.
1.029	0.30	301.1	
1.006	0.37	238.75	
0.818	0.28	256.5	
0.659	0.20	289.35	
		Acide acétique.	
0.676	0.32	82.4	(Peut-être y a-t-il eu hydratation partielle du produit, malgré toutes les précautions prises.)
		Acide benzoïque.	
0.593	0.26	179.9	
0.706	0.30	183.16	La molécule montre des indices de polymérisation à concentration croissante.
1.898	0.90	165.43	
2.068	0.685	236.98	
2.213	0.82	211.86	
		Sulfonal.	
1.001	0.44	174.0	Indices de polymérisation à concentration croissante.
1.260	0.63	197.9	

Digitized by Google

Éther.

2.317	0.32	152.7	Résultat semblable à celui de Lespieau.

Chloroforme.

0.589	0.14	153.9	Poids moléculaire simple.

J'ai tenté quelques essais infructueux dans d'autres dissolvants : dans le benzoyl-paraxylol, la cryoscopie est rendue impossible par la lenteur de cristallisation du dissolvant; dans les hydrocarbures aromatiques, la solubilité est trop faible et il se produit une réaction à l'ébullition; les chlorures métalloïdiques et les corps halogènes ne se prêtent pas non plus aux expériences.

4. **Conclusions.** — En résumé, il résulte de l'ensemble des expériences rapportées ci-dessus que malgré le très grand nombre de dissolvants examinés, on n'a jamais pu trouver pour le chlorure ferrique dissous le poids moléculaire double ; en voici les raisons diverses :

a) Les bons dissolvants agissent comme dissociants (alcool, acétone), même si la solution n'est pas conductrice (éther, chloroforme);

b) Les quelques cas où une forte polymérisation a été remarquée présentent une allure anormale qui ne peut les faire entrer en ligne de compte (nitrobenzène, benzophénone);

c) Les liquides non dissociants ne dissolvent pas du tout le chlorure ferrique (CCl^4, CS^2, N^2O^4) ou le dissolvent très peu (C^6H^5Cl, Cl^2);

d) Enfin, quelques cas, qu'il serait intéressant d'étudier, ne se prêtent pas aux recherches à cause de la réactivité du dissolvant (toluol, nickel-carbonyle), ou à cause de ses propriétés physiques (PCl^5 n'existe pas à l'état liquide, benzoyl-p-xylol a une vitesse de cristallisation trop faible).

Si nous nous demandons comment il se fait que nous retrouvions toujours ainsi en solution le poids moléculaire simple pour le chlorure ferrique, nous découvrons trois causes qui peuvent conduire isolément ou concurremment à ce résultat : d'abord la molécule peut effectivement être simple ($FeCl^3$); ensuite, dans bon nombre de cas, intervient la dissociation électrolytique en ions $\overline{Cl}$ et Fe; enfin, une cause que je considère comme très importante aussi, c'est la décomposition de la molécule Fe^2Cl^6 en deux parties : Fe^2Cl^4 et Cl^2 ; en effet, dans les solutions organiques de chlorure ferrique, Oechsner de Coninck (*) et Schultz (**)

(*) *C. R.*, **131**, 275, 1900.
(**) Thèse, Giessen, 1901.

Digitized by Google

ont toujours remarqué la présence de composés ferreux, et, d'autre part, l'action du chlore libre rendrait compte de la réactivité de ces solutions dans un grand nombre de cas.

Je remercie beaucoup M. le docteur Wuyts de la peine qu'il a prise de bien vouloir diriger mes expériences et de l'intérêt qu'il a toujours témoigné pour mes recherches.

Université libre de Bruxelles, 1905.

Les théories du docteur G. Le Bon sur l'évolution de la matière,

par H. LORENT.

Le Dr Gustave Le Bon a publié récemment un exposé d'ensemble des théories qu'il a émises depuis quelques années sur divers phénomènes physiques et chimiques (1). Ces théories ont été l'objet dans certains milieux d'un silence méprisant; dans d'autres, d'un éloge enthousiaste.

En règle générale, les milieux scientifiques officiels semblent ignorer l'existence des travaux de Le Bon. La Société française de physique, par les soins de MM. H. Abraham et P. Langevin, a réuni les mémoires relatifs aux *Quantités élémentaires d'électricité (ions, électrons, corpuscules)*; les travaux de Le Bon n'y sont pas mentionnés. Au Congrès pour l'étude de la Radiologie et de l'Ionisation, tenu à Liége en septembre 1905, le nom de Le Bon ne fut pas une fois prononcé, quoique ses travaux contiennent pour ainsi dire la synthèse de la plupart des communications faites au Congrès (2). La Classe des sciences de l'Académie de Belgique s'est fait honneur en refusant de prendre part à cette conspiration du silence et en appelant le Dr Le Bon à faire partie de la Classe comme associé.

D'autre part, après M. De Heen, de l'Université de Liége, qui le premier rendit justice à Le Bon, divers savants indépendants et plusieurs critiques sagaces ont signalé l'importance des recherches qu'il a faites et des idées qu'il a émises.

---

(1) Dr G. Le Bon, *L'évolution de la matière,* 1 vol. de la Bibliothèque de philosophie scientifique, 389 pages avec 62 figures. Paris, Flammarion, juin 1905.

(2) Voir mon article : *Der Kongress für Radiologie und Ionisation in Lüttich.* (Chemiker Zeitung, 25 octobre 1905.)

Digitized by Google

Citons-en deux :

« On devra donner au Dr Gustave Le Bon, dans les sciences physiques, la place que Darwin occupe en histoire naturelle. Et n'eût-il pas démontré que la loi d'évolution s'appliquait aux corps simples eux-mêmes, n'eût il pas ainsi réalisé scientifiquement la plus vaste synthèse que l'on puisse concevoir, il mériterait encore un rang éminent parmi les savants. Le premier, en effet, il a établi la généralité de ces phénomènes radio-actifs qui nécessitent un remaniement de la physique et inaugurent ainsi une ère nouvelle. Cela suffirait déjà pour graver son nom en caractères ineffaçables sur l'édifice de la science du XXe siècle. » (J. Sageret, *Revue philosophique* du 1er novembre 1905.)

« Les recherches de Gustave Le Bon seront considérées certainement comme ayant eu au XXe siècle une importance égale à celles de Darwin au XIXe siècle. » (Legge, *The Athenæum*, 8 juillet 1905.)

Les pages qui suivent constituent un essai en vue de déterminer la place à assigner aux idées de Le Bon, en regard des faits acquis et des théories courantes.

*
* *

Quel que soit le sort qui attend ses théories, le nom de Le Bon restera attaché, dans l'histoire des sciences expérimentales, à la découverte d'un fait fondamental : la généralité de la radio-activité de la matière.

Le radium, le thorium, l'uranium ne diffèrent des autres corps que par les conditions où leur radio-activité se manifeste : chez les premiers, elle est spontanée, c'est-à-dire qu'elle se manifeste dans les conditions physiques ordinaires; chez les corps quelconques, elle n'est mise en jeu que sous l'action d'un excitant approprié.

Le Bon a multiplié les expériences pour rechercher ces excitants et pour mettre leur action en évidence. Ainsi, une lame métallique exposée à la lumière émet des effluves qui déchargent l'électroscope chargé; l'emploi de divers écrans montre que les radiations actives sont surtout des radiations ultra-violettes; elles provoquent une radio-activité de la lame qui peut être quarante fois plus intense que si elle était recouverte d'un composé d'uranium ou de thorium.

Certaines réactions chimiques s'effectuant dans un récipient supporté par le plateau de l'électroscope, celui-ci se décharge partiellement pendant la durée de la réaction. Parmi ces réactions qui rendent radio-actifs tous les corps ou une partie des corps qui y participent, Le Bon signale : la décomposition de l'eau par l'amalgame de sodium; la formation de l'acétylène au moyen du carbure de calcium; la formation

Digitized by Google

d'oxygène, aux dépens de l'eau oxygénée, au moyen du bioxyde de manganèse ; l'hydratation du sulfate de quinine.

Les gaz émis par les flammes seraient une cause constante de radio-activité. Une chaleur bien moins intense que celle qui accompagne les combustions serait d'ailleurs suffisante pour provoquer la radio-activité; mais il y aurait ici quelque chose d'analogue à l'action de la chaleur sur les corps phosphorescents; elle agirait comme pour provoquer la dépense rapide d'une quantité limitée d'émission radio-active retenue par le corps et qui serait récupérable après un temps de repos.

Enfin, la décharge, par une pointe, d'un conducteur électrisé présente les propriétés de l'émission des corps spontanément radio-actifs : elle rend lumineux les corps fluorescents; elle impressionne la plaque photographique à travers le papier noir; elle peut servir à la radiographie si elle est propagée dans un gaz raréfié; elle rend l'air conducteur de l'électricité et est déviée par un champ magnétique.

Des faits nombreux de radio-activité signalés par Le Bon, plusieurs avaient été constatés auparavant, mais avaient été négligés comme ne se rattachant à rien de connu. Le Bon cite, comme exemples de pareils faits, l'état électrique de l'hydrogène préparé par action du fer sur l'acide sulfurique (reconnu déjà par Lavoisier et Laplace) et la décharge des corps électrisés par les gaz issus des flammes, même après refroidissement (fait étudié par Branly). Ajoutons-y, d'après Arago (1), la propriété de la flamme et de la fumée des hauts fourneaux ou des cheminées d'usines, qui dépouilleraient l'atmosphère de son électricité sur un grand nombre de lieues à la ronde.

On peut rapprocher des expériences de Le Bon, qui en reçoivent confirmation, de multiples faits plus récemment acquis :

Bloch (Société de physique, 6 février 1903) a montré que le phosphore blanc, s'oxydant à l'air, rend l'air conducteur de l'électricité et y provoque la condensation de la vapeur d'eau.

J.-J. Thomson a reconnu la radio-activité de nombreux corps des plus vulgaires; celle des eaux minérales naturelles a été recherchée et constatée en règle générale, etc.

Lors des premiers résultats positifs des recherches de radio-activité des minéraux ou des eaux minérales, on a voulu y voir l'effet de radium ou de thorium dissous ou de leur émanation. Mais les faits se sont tellement accumulés qu'on ne peut raisonnablement se refuser à admettre,

---

(1) Fr. Arago, *Sur la prédiction du temps*, dans *Notice scientifique*, 2e édit., t. V, p. 21. Paris, 1865.

Digitized by Google

surtout après les travaux de Le Bon, que la radio-activité, spontanée ou provoquée, est une propriété commune à tous les corps.

Des faits expérimentaux nombreux trouvent une interprétation commune dans cet énoncé : la radio-activité induite au voisinage d'un sel de radium serait une manifestation de radio-activité des corps vulgaires provoquée par l'émanation du radium ; l'émission des rayons X serait due à la radio-activité de l'anticathode du tube de Rœntgen, radio-activité provoquée par les rayons cathodiques. Les propriétés des rayons secondaires de Sagnac sont instructives à ce sujet : ces rayons sont de trois espèces, identiques aux rayons α, β et γ du radium ; ils provoquent, reçus sur un métal, une émission tertiaire qui a les mêmes caractères ; peut-on, dans ces conditions, se refuser à admettre que les rayons X sont dus à la radio-activité de l'anticathode, dont l'émission α serait arrêtée par le verre du tube, et l'émission β rendue indistincte par suite de l'état électrique du tube?

En présence des faits innombrables dont quelques-uns viennent d'être indiqués, on peut dire que tous les corps sont ou spontanément radio-actifs dans les conditions physiques ordinaires, ou susceptibles de le devenir dans des conditions convenables.

Remarquons, pour préciser le sens de cette loi expérimentale, que la constatation des faits qu'elle englobe a été faite en général par le moyen le plus commode : l'étude de la décharge de l'électroscope. L'analyse de l'émission radio-active par l'aimant, qui a conduit à classer les rayons du radium en rayons α, β et γ, a été rarement appliquée aux corps dont la radio-activité n'est que provoquée. Mais d'autres propriétés de l'émission des corps spontanément radio-actifs se retrouvent dans celle des autres corps : conductibilité électrique communiquée à l'air, impression photographique, condensation de la vapeur d'eau.

L'assimilation de toutes ces émissions à la plus caractéristique est parfaitement justifiée. Si une analyse plus approfondie faisait constater entre elles des différences qualitatives, on en serait quitte pour distinguer diverses espèces de radio-activité. On sait déjà, d'ailleurs, que celles du thorium et du radium diffèrent par la nature des rayons émis et par les propriétés des émanations; ce qui n'empêche pas de regarder, au même titre, le radium et le thorium comme les types des corps radio-actifs.

*
* *

Ayant établi un fait nouveau qui ouvre un immense domaine inexploré aux recherches des physiciens, Le Bon a cherché à édifier une

Digitized by Google

théorie capable de s'adapter non seulement à ce fait, mais à tous les phénomènes fondamentaux de la physique et de la chimie. C'est dans l'examen de cette théorie que nous allons nous engager pour en discuter avec quelque détail les points les plus essentiels.

Le Bon adopte la théorie de la divisibilité de l'atome, qui a été proposée pour expliquer les phénomènes électriques et cathodiques, et qu'admettent presque tous les physiciens actuels (1).

Il considère l'atome comme « un système d'éléments impondérables, maintenus en équilibre par des rotations, des attractions et des répulsions des parties qui le composent » (p. 10).

Cherchons à préciser le sens que l'auteur attache aux termes importants de cet énoncé.

Éléments impondérables. Cette expression a été employée dans deux sens contradictoires. Un « corps *impondérable* », cela signifie, pour certains, et dans un sens absolu, un corps dépourvu de poids, soustrait à la pesanteur; en ce sens, l'impondérable n'admet évidemment pas de degrés; ce sens peut d'ailleurs parfaitement se défendre : on peut concevoir un écran qui protégerait un corps contre la pesanteur, comme d'autres écrans sont capables de le protéger contre l'action de la lumière ou d'un champ électrique (2).

Mais « corps *impondérable* », cela désigne aussi souvent, dans un sens relatif, un corps qui échappe à la pesée par nos balances à cause de leur défaut de sensibilité. En ce deuxième sens, absolument contradictoire au premier, l'impondérable a une infinité de degrés : un hectogramme, impondérable pour le peseur de wagons de chemin de fer, est pondérable pour l'épicier; un milligramme, impondérable à son tour pour l'épicier, ne l'est pas pour le chimiste.

Le Bon ne choisit pas nettement entre ces deux conceptions contradictoires de l'impondérable, ou plutôt il semble avoir entrepris la tâche illogique de les concilier. Il admet que du pondérable à l'impondérable absolu, les particules des atomes peuvent passer par divers états formant série continue. Mais il ne peut y avoir série continue qu'entre choses de même nature. Avec le système de Le Bon, force est d'admettre un état particulaire de la matière où le poids aurait disparu brusque-

---

(1) Voir une ébauche d'explication fondée sur une autre hypothèse par J. Munoz del Castillo, *Observations critiques sur les hypothèses de la désintégration atomique et de la dissociation moléculaire chimico-physique,* dans les Comptes rendus du premier Congrès international pour l'étude de la Radiologie et de l'Ionisation.

(2) L'attachant roman de G.-H. Wells, *Les premiers hommes dans la Lune,* est bâti sur l'hypothèse de la réalisation d'un pareil écran contre la pesanteur.

Digitized by Google

ment, ce qui clorait la série en fondant le dernier terme dans son contradictoire. Conception bien difficile à admettre, avec la logique que nous tenons de notre hérédité !

Les éléments impondérables de Le Bon seraient « maintenus en équilibre par des rotations, attractions et répulsions des parties constituantes ».

Les attractions se conçoivent sans peine pour qui considère l'attraction universelle — suivant ou non les lois de Newton — comme un fait fondamental, irréductible à quelque chose de plus simple, et dont l'essence intime doit perpétuellement nous échapper. Elles s'expliquent aisément aussi pour qui regarde les attractions apparentes des corps célestes et terrestres comme des effets de la pression d'un milieu ambiant dont la nature est à déterminer; ce milieu serait l'éther, devenu principe actif des mouvements que nous constatons, au lieu d'être seulement le support passif de ceux que nous imaginons pour édifier nos systèmes.

Les répulsions me paraissent inconcevables en tant que forces statiques; le milieu éther ne peut non plus être conçu comme produisant à la fois, par ses actions élémentaires, une résultante attractive et une répulsive. Il n'y aurait d'ailleurs que des répulsions apparentes entre les molécules des corps ou entre les particules des atomes. Ce seraient les mouvements vibratoires ou rotatoires des molécules ou des particules qui, les maintenant à des distances moyennes invariables dans des conditions données, produiraient, en moyenne aussi, le même effet que certaines forces statiques.

En quelques mots, l'attraction entre les corps ou leurs parties serait la cause de leur énergie potentielle, dont la source serait en définitive l'éther; la répulsion apparente des parties des corps serait un effet de leur énergie cinétique. Quant à l'équilibre, il ne serait qu'une apparence grossière due au défaut de subtilité de nos sens ou de nos instruments.

Au fond, c'est ainsi que Le Bon conçoit l'atome, car en maint endroit il le compare à un système planétaire. Mais un peu de rigueur dans l'expression de l'hypothèse fondamentale n'eût pas été de trop au début d'une théorie qui prétend rénover toutes nos conceptions physiques.

Toutes réserves faites quant à la précision des termes, on doit reconnaître que la conception que Le Bon se fait de l'atome est parfaitement admissible. Elle est une extension de la conception de la molécule à laquelle a conduit la théorie cinétique des gaz combinée avec le principe thermodynamique de l'équivalence. Dans la théorie cinétique, développée en ne tenant compte que du mouvement de translation des molécules gazeuses, on trouve que le rapport des chaleurs spécifiques à pression constante et à volume constant doit, pour tous les gaz, être égal

Digitized by Google

à $^5/_3$. En fait, ce rapport n'est $^5/_3$ que pour quelques vapeurs monoatomiques, comme celle du mercure; pour les autres gaz et vapeurs, il est moindre. Afin d'expliquer cette contradiction entre la théorie et les faits, on a été conduit à regarder les atomes de la molécule comme animés de mouvements vibratoires ou rotatoires, dont la variation d'énergie rendrait compte de l'anomalie. Cette conception de la molécule, Le Bon l'étend à l'atome même, en vue d'y chercher une explication de la radio-activité.

*
* *

Ce phénomène aurait pour cause la dissociation de l'atome. Sous l'action d'une impulsion convenable, une ou plusieurs des particules atomiques en mouvement de vibration ou de rotation quitteraient leurs trajectoires avec une vitesse plus ou moins grande; ces particules posséderaient une charge électrique ou seraient uniquement constituées par des charges électriques élémentaires. La projection de l'une d'elles formerait un des rayons caractéristiques de l'état de radio-activité.

L'agent provocateur de la dissociation atomique serait une circonstance physique banale pour les corps spontanément radio-actifs, une cause appropriée (lumière, action chimique, etc.) pour les autres corps. Son rôle serait d'apporter une perturbation dans l'état mécanique du complexe atomique, d'accroître la puissance vive de vibration ou de rotation de certains éléments, de façon que l'attraction des autres devînt insuffisante à maintenir les premiers sur leur trajectoire limitée.

On conçoit qu'une perturbation, même très faible, apportée à l'état de mouvement d'un élément puisse suffire pour que ce résultat soit atteint. La particule ainsi arrachée à l'édifice atomique s'en séparera avec une vitesse de translation égale à sa vitesse tangentielle de rotation ; et celle ci peut être extrêmement considérable.

On retrouvera donc sous forme de puissance vive de translation rectiligne, ou sous une forme énergétique équivalente, la puissance vive de rotation dont la particule séparée était animée dans l'atome. L'agent provocateur de la dissociation peut n'avoir apporté à l'atome qu'une quantité infinitésimale de puissance vive, peut n'avoir, en quelque sorte, que déclanché le mécanisme qui arrache quelques particules aux forces centrales d'où résultait leur agglomération en atome.

La cause efficiente de la dissociation, par conséquent, — et c'est un point essentiel mis en lumière par Le Bon, — serait intérieure à l'atome ; ce serait l'énergie cinétique du système mécanique qui constitue l'atome ; ce serait ce que Le Bon nomme l'*énergie intra-atomique*.

Digitized by Google

Cette énergie intra-atomique doit être extrêmement considérable. Le Bon indique plusieurs moyens de s'en faire une idée. Par exemple, les mesures de déviation magnétique des rayons β du radium conduisent à leur attribuer une vitesse qui peut atteindre un tiers de celle de la lumière, soit 100,000 kilomètres par seconde. Une masse de 1 gramme animée de cette vitesse aurait une puissance vive de 510 milliards de kilogrammètres ; si cette puissance vive était dépensée en une seconde, elle développerait une puissance motrice de 6 milliards 800 millions de chevaux-vapeur; si cette puissance motrice était utilisée à mettre en mouvement, en terrain horizontal, un train de marchandises formé de wagons ordinaires et roulant à 36 kilomètres à l'heure, elle pourrait entraîner un train qui ferait quatre fois et demie le tour de la circonférence terrestre.

C'est dire que celui qui pourrait provoquer, en une seconde, la dissociation de 1 gramme de matière disposerait d'une puissance matérielle inouïe. Si l'atome possède réellement l'énergie intra-atomique dont le doue la théorie de Le Bon, on doit s'attendre, pour le jour où l'on saura seulement hâter la dissociation de la matière, à des progrès matériels hors de toute proportion avec ceux déjà réalisés.

*
* *

Le Bon considère l'existence de cette énorme énergie intra-atomique comme contraire aux principes de la thermodynamique, en particulier à une conséquence du principe de l'équivalence entre les différentes formes d'énergie, qu'il énonce ainsi : « Un système matériel isolé de toute action extérieure ne peut engendrer spontanément de l'énergie » (p. 50).

La contradiction signalée mérite examen, car si elle est réelle, elle brise en nos mains l'admirable instrument de travail qu'a été jusqu'ici la Thermodynamique.

Cette science, envisagée dans son extension la plus large, étudie les relations de l'énergie calorifique et des phénomènes thermiques qui en dérivent, avec les autres formes d'énergie et les phénomènes qui les mettent en jeu.

L'expérience enseigne que ces diverses formes d'énergie sont transformables les unes dans les autres suivant des rapports fixes; c'est sur cette expérience que repose la Thermodynamique; elle est une branche de la physique expérimentale, non de la physique théorique.

Si une nouvelle forme d'énergie, une nouvelle capacité de produire du travail est soupçonnée ou signalée dans un corps, elle n'intéressera la Thermodynamique que le jour où les expérimentateurs auront su la

Digitized by Google

mesurer et auront déterminé son rapport d'équivalence avec une autre forme d'énergie déjà connue. Sans ces données, la Thermodynamique bornera provisoirement son ambition à l'étude des phénomènes où l'influence de cette nouvelle énergie est nulle ou négligeable, c'est-à-dire des phénomènes où elle ne subit aucune transformation.

C'est par des extensions réalisées avec une pareille prudence que la Thermodynamique a successivement étendu son domaine dans de multiples directions. Créée pour l'étude des machines *à feu* (à vapeur ou à gaz chaud) et des moyens de les améliorer, cette science a été assise par ses fondateurs sur des principes assez généraux pour qu'elle ait pu embrasser l'étude de phénomènes mécaniques, thermiques, électriques, osmotiques et chimiques.

Ces principes si généraux conduisent nécessairement à des conséquences très générales. Pour pouvoir les appliquer, les vérifier expérimentalement ou les utiliser au calcul de grandeurs physiques, on a dû les envisager dans des cas particuliers, caractérisés par des conditions réalisables soit rigoureusement, soit approximativement. C'est ainsi qu'a été créée la notion de *système isolé*, c'est-à-dire de système soustrait à toute cause extérieure de transformation.

Ainsi, un gaz étant renfermé dans un récipient clos, dont les parois sont imperméables à tout corps, quel qu'il soit, ne conduisent pas la chaleur, forment écran électrique, sont indéformables, ce gaz constituera un système isolé. Ainsi encore, du zinc dans un flacon et de l'acide sulfurique dilué dans un autre forment un système chimique isolé; qu'ils soient mis en contact, il y aura réaction, mais tous les produits de la réaction (hydrogène, sulfate de zinc, chaleur, etc.) continuent à former le même système isolé, si nous en concevons l'ensemble comme soustrait à toute cause extérieure de transformation.

C'est pour un système isolé ainsi conçu qu'est valable le théorème regardé par Le Bon comme contradictoire avec l'existence de l'énergie intra-atomique. Pour un pareil système, la Thermodynamique démontre que la somme de toutes les formes d'énergie, mesurables et transformables les unes dans les autres suivant des rapports fixes, reste rigoureusement constante, quelles que soient les transformations internes que ce système subisse.

La signification exacte de la notion du système isolé étant ainsi rappelée, on voit que la contradiction signalée par Le Bon n'est pas établie.

Que l'atome soit un système isolé, cela dépend de nous : il nous suffit de le considérer comme tel. Mais si nous avons ainsi fait, dès que la dissociation de l'atome a commencé, ce système isolé comprend, et le

Digitized by Google

résidu atomique non encore dissocié, et tout ce qui s'en est séparé. Notre système isolé se sera étendu dans l'espace, mais il restera système isolé si nous voulons encore le concevoir comme soustrait à toute cause extérieure d'action.

Ce que la masse de l'atome aura perdu comme énergie de rotation de ses parties, elle pourra l'avoir récupéré comme énergie de translation de ces mêmes parties. Mais cette énergie de translation reste intra-atomique pour qui a conçu l'atome comme isolé. C'est là ce que Le Bon n'a pas aperçu quand il a affirmé la contradiction que nous refusons de voir.

Que la matière soit (p. 9) « un colossal réservoir d'énergie — l'énergie intra-atomique — qu'elle peut dépenser sans rien emprunter au dehors » (sauf une excitation de valeur énergétique infiniment petite, faudrait-il ajouter), nous le voulons bien; mais nous nous refusons, jusqu'à preuve formelle, à regarder l'atome comme capable d'engendrer spontanément de l'énergie. S'il fallait l'admettre, le calcul cité plus haut pour rendre compte de la grandeur de l'énergie intra-atomique n'aurait aucun sens à ce point de vue; il faudrait dire que la dissociation des atomes contenus dans 1 gramme de matière mettrait à notre disposition 510 milliards de kilogrammètres; mais si la dissociation de l'atome *crée* cette énergie, pas n'est besoin que l'atome possède un erg d'énergie; il pourrait être infiniment plus inerte que ne l'ont admis tous ceux qui ont affirmé cette inertie, que Le Bon repousse, puisqu'il regarde l'atome comme un système de parties en mouvement.

Pour qu'il y eût contradiction entre l'existence de l'énergie intra-atomique et les principes de la Thermodynamique, il faudrait que nous eussions la preuve qu'à une certaine diminution de l'énergie de rotation des éléments de l'atome ne correspond pas toujours un accroissement égal de la somme des autres énergies du système atomique isolé (énergie de translation des parties dissociées, énergie calorifique, électrique, etc.).

Cette preuve ne pourra être fournie que le jour où l'on saura mesurer directement l'énergie de rotation intra-atomique pour la comparer à l'énergie de translation d'une particule constituant un rayon β. Le problème nettement posé de cette façon ne semble pas devoir être résolu de si tôt.

* * *

Nous savons comment Le Bon conçoit la matière capable de se dissocier, et par quelle cause interne mise en jeu par une excitation extérieure. Cette dissociation elle-même serait, pour Le Bon, une phase

Digitized by Google

d'un phénomène plus général dont la conception lui est propre et dont il va essayer de faire la preuve : la transformation du pondérable en impondérable,

L'impondérable, c'est l'éther, imaginé par les physiciens pour rendre compte de la transmission des radiations par ondes, et qui depuis a été accommodé à de multiples usages.

Le Bon nous affirme (p. 76) que la physique maintient un fossé profond entre la matière et l'éther. Tout dépend de la définition de la matière : car pour Chwolson (1), il est évident que l'éther est également de la matière, au sens dans lequel il a défini ce terme.

Mais nous admettrons avec Le Bon que « la matière, c'est ce qui pèse (p. 76) », et nous rechercherons dans quel sens l'éther est impondérable. Est-il soustrait à la pesanteur (impondérable absolu), ou est-il d'une densité trop faible pour que le poids d'un volume maniable, s'il en est, soit appréciable (impondérable relatif)? La conception originelle de l'éther nous permet, sinon de résoudre la question, du moins de la préciser.

Pour concevoir l'éther comme capable de propager un mouvement ondulatoire avec une vitesse finie (comme celle de la lumière), force nous est de lui attribuer deux qualités : il doit être élastique pour qu'une perturbation s'y propage ; il doit opposer une résistance à la mise en mouvement pour que la propagation de la perturbation ne soit pas instantanée ; il doit donc avoir une masse.

La densité de l'éther — masse de l'unité de volume — est-elle mesurable? On peut du moins l'évaluer avec une certaine approximation : un écran de noir de fumée, placé au fond d'un tube cylindrique, mauvais conducteur de toute radiation, transforme en chaleur sensible au thermomètre, en une seconde, l'énergie vibratoire de la masse d'éther contenue dans un cylindre ayant cet écran pour base et une longueur de 300,000 km. Moyennant une hypothèse plausible sur l'amplitude de vibration d'une particule d'éther, on calcule d'après cela pour l'éther une densité de 10^{-18}, un quatrillon de fois moindre que celle de l'air dans les conditions normales (2).

A cause de cette densité si minime, nous ne pouvons songer à peser l'éther sur nos balances. Nous avons eu soin d'ailleurs, par définition, de douer l'éther de la propriété de remplir les pores de tous les corps;

---

(1) Chwolson, *Traité de physique,* traduction Davaux, t. I, fasc. 1er, p. 8. Paris, Hermann, 1906.

(2) Voir Ch.-Ed. Guillaume, *Unités et étalons,* p. 139 (Paris, Encyclopédie Léauté), et Chwolson, *Traité de physique,* traduction Davaux, t. II, fasc. 1er, p. 3.

Digitized by Google

en voulant le peser, nous jouerions le même rôle que celui qui voudrait peser de l'eau dans un crible sans avoir pris la précaution de la solidifier.

La question du poids de l'éther ne semble pas susceptible d'une solution directe. Mais d'après la façon dont il propage la lumière, on ne peut le dépouiller de sa masse — c'est-à-dire de la propriété de résister aux causes de changement de son état mécanique — qu'en renonçant à s'en faire une idée quelconque et par conséquent en renonçant à toute théorie.

L'éther ayant une densité, celle-ci peut se trouver modifiée par les molécules des corps; car les propriétés optiques des cristaux biréfringents sont évidemment sous la dépendance du groupement des molécules cristallines. Dans ces conditions, je ne vois qu'un moyen de faire échapper l'éther à la pesanteur : c'est de le regarder comme la cause même de la pesanteur ou de l'attraction en général, qui ne serait autre chose que la résultante des pressions de l'éther sur les molécules des corps. Et encore, si les principes de notre mécanique rationnelle s'appliquent à un système ainsi conçu, l'éther serait-il, de la part de chaque corps pesant, l'objet d'une réaction égale au poids de ce corps.

L'éther imaginé pour propager les radiations n'est doué que de deux qualités : élasticité et masse, dépendant plus ou moins des groupements moléculaires dans les intervalles desquels l'éther est engagé. La tentation est grande — et les physiciens n'y ont pas résisté — de chercher de quelles nouvelles qualités il faut l'enrichir pour le rendre capable d'expliquer d'autres phénomènes : électriques et magnétiques en particulier. Mais si l'accord se maintient assez bien pour ce qui concerne l'existence d'une élasticité et d'une densité de l'éther, le désaccord apparaît quand il s'agit de les évaluer. Par exemple, pour les besoins de certaines théories électromagnétiques, l'éther devrait avoir une densité plus forte que celle de tous les corps matériels; pour d'autres, les corps matériels n'auraient d'autre masse que celle de l'éther qu'ils entraînent dans leurs mouvements ; pour lord Kelvin, l'éther serait un solide élastique remplissant tout l'espace, etc.

Chacune de ces conceptions, prise isolément, est défendable pour autant que ses conséquences restent d'accord avec les faits qu'elle veut expliquer. Mais la difficulté surgit, énorme, quand il s'agit de grouper ces conceptions fragmentaires en une synthèse qui les embrasse toutes. Dans l'état actuel de la science, cette synthèse semble impossible. Force nous est bien de conserver provisoirement quelque chose de chacun des éthers différents conçus par Fresnel, Maxwell, lord Kelvin, Boussinesq, J.-J. Thomson, etc. Mais cette multiplicité d'agents d'explication des

Digitized by Google

phénomènes répugne au besoin d'unité que nous devons au développement historique des sciences physiques. Nous ne nous sentirons à l'aise que le jour où les bâtisseurs de théories auront su faire le triage de leurs matériaux et composer, de ce qu'ils ont de bon, un édifice harmonieux.

En attendant, quand Le Bon fait surgir devant nous la transformation de la matière en éther, nous nous demandons : en quel éther?

Le Bon n'a pas cherché à répondre à cette question précise. Il se contente, en fait de propriétés de l'éther, de ce qui est le plus généralement admis : il le regarde comme une substance soustraite à la pesanteur, mais non dépourvue de masse, et il cherche à nous faire voir la disparition graduelle des propriétés matérielles par une série d'intermédiaires que nous retrouverons tantôt.

Pour jeter un pont sur le fossé qui, à son sens, sépare dans les idées actuelles la matière et l'éther, Le Bon admet (p. 88), comme caractéristique de l'éther, que « toutes les modifications d'équilibre produites dans l'éther sont très instables et ne survivent pas à la cause qui les a fait naître ». On pourrait rendre cette idée en d'autres termes en regardant l'éther comme ayant une forme unique d'équilibre stable résultant des liaisons, quelles qu'elles soient, entre ses particules ; il tendrait à revenir à cette forme d'équilibre dès qu'une cause perturbatrice l'en aurait écarté en quelque endroit ; vu la multiplicité des phénomènes dont il est le siège, il ne reprendrait à aucun instant son équilibre et ne pourrait y revenir que si disparaissait tout phénomène autre que l'existence même de l'éther.

La matière, pour Le Bon (p. 94), « ne serait qu'un état particulier d'équilibre de l'éther », donc un de ces états d'équilibre caractérisés par leur instabilité.

Pourquoi faut-il que l'auteur ait écrit, quelques pages plus haut (p. 89) : « Les formes diverses d'équilibre observées dans la matière sont généralement assez stables, c'est-à-dire survivent à la cause qui les a engendrées »? Il y a là une double contradiction, et avec l'instabilité admise des équilibres dans l'éther et avec la facilité de transformation de l'énergie intra-atomique. Il semble que la stabilité des équilibres de la matière — hypothèse tout à fait superflue — soit une concession malheureuse aux idées courantes.

* * *

Une manifestation essentielle de la prétendue stabilité de l'équilibre de la matière serait la masse. Un corps matériel (et la matière c'est tout ce qui se pèse) aurait une masse invariable à travers toutes les transfor-

Digitized by Google

mations dont il est susceptible, aussi longtemps que sa matière n'aurait pas commencé à se dissocier. La dissociation serait, d'après Le Bon, le début de la transformation du pondérable en impondérable, de la matière en éther, ou encore de la rupture de cet équilibre particulier dans l'éther qui constitue la matière; ce serait le premier pas vers le retour de l'éther groupé sous une figure spéciale à l'éther amorphe, si l'on peut ainsi dire, qui serait de l'éther passif, revenu à un repos définitif après que toute la matière aurait disparu (p. 295).

Les produits actuellement connus de la dissociation de la matière, les termes de transition entre le pondérable et l'impondérable seraient les diverses manifestations de la radio-activité des corps.

Il y aurait en premier lieu l'émanation du radium et du thorium, dont l'équivalent se retrouve d'ailleurs dans l'émission due à des corps vulgaires. Elle serait encore matérielle, parce qu'elle se comporte à certains égards comme un gaz; mais elle perdrait sa matérialité après quelque temps, en s'échappant du tube qui la renferme en même temps qu'elle donne lieu à une émission de rayons β. Entretemps, elle aurait présenté les caractères spectroscopiques de l'hélium, mais d'un hélium qui s'évanouirait spontanément après une courte existence sous cette forme.

En second lieu viendraient les électrons, particules électrisées négativement, qui seraient ces particules de l'atome dont nous avons admis l'existence et l'état de mouvement rotatoire d'où résulte l'énergie intra-atomique. La translation des électrons arrachés aux atomes donnerait naissance aux rayons cathodiques du tube de Crookes et aux rayons β des corps radio-actifs. La question de leur masse fournit à Le Bon un argument qu'il croit décisif en faveur de sa théorie de la dématérialisation de la matière. Nous nous y arrêterons un peu longuement avec lui.

Max Abraham [1] a étudié le mouvement d'un électron dans un champ électromagnétique. Comme bien on pense, la mise en équation d'un pareil problème ne va pas sans des hypothèses assez nombreuses. Parmi celles que fait Abraham, je citerai celles-ci : il regarde l'électron comme formé d'électricité pure, dépourvu de masse matérielle et d'élasticité, incapable d'être influencé par la matière. Dans ces conditions, le calcul le conduit à conclure que l'inertie de l'électron croît avec sa vitesse de translation suivant une loi assez complexe : l'inertie de l'électron resterait à peu près constante tant que sa vitesse resterait inférieure à la

---

[1] Max Abraham, *Principes de la dynamique de l'électron*, traduit par P. Langevin, dans *Les quantités élémentaires d'électricité, ions, électrons, corpuscules*, pp. 1-48. Paris, Gauthier-Villars, 1905.

Digitized by Google

moitié de celle de la lumière; puis la variation de cette inertie deviendrait de plus en plus rapide; elle serait doublée pour une vitesse égale aux neuf dixièmes de celle de la lumière, plus que sextuplée aux neuf cent nonante-neuf millièmes de cette vitesse, et elle serait infinie pour cette vitesse même.

D'ailleurs l'inertie transversale (résistance à une déviation de la trajectoire) serait différente de l'inertie longitudinale (résistance à une variation de la vitesse dans le mouvement rectiligne).

Max Abraham trouve une confirmation de sa théorie dans de belles expériences de Kaufmann sur la déviation électrique et magnétique des rayons β du radium (1). Les résultats des expériences de Kaufmann et les chiffres calculés par les formules d'Abraham sont d'accord à moins de 5 °/₀ près. Si les différences sont entièrement attribuées aux erreurs d'expérience, on peut dire avec Kaufmann que la masse — ou plutôt l'inertie — de l'électron est de nature purement électromagnétique.

Le Bon adopte cette conclusion, d'où résulte pour lui que la masse de l'électron n'est pas invariable, qu'elle dépend des conditions mécaniques où il se trouve; par là l'électron différerait essentiellement de la matière, et la dissociation de l'atome en électrons serait une dématérialisation de l'atome.

Avant d'adopter cette opinion, cherchons un terme de comparaison dans un phénomène mécanique sinon plus simple, du moins connu de longue date. Observons un corps tombant librement dans l'air : son mouvement de chute est d'abord accéléré, mais l'accélération décroît continuement, et finalement le corps tombe avec une vitesse uniforme. C'est le phénomène de la descente de l'aéronaute en parachute. Il s'agit de l'interpréter en tenant compte de ce que nous connaissons du champ de la pesanteur.

L'étude du pendule nous a enseigné la constance de l'accélération de la pesanteur en un endroit donné; cette accélération croît un peu si l'on se rapproche de la surface terrestre. Donc, à un corps de masse invariable la pesanteur doit imprimer un mouvement à accélération croissante. Si à quelque instant l'accélération du corps devient nulle, il faut en conclure (le poids existant toujours) que la masse du corps est devenue infinie. Nous devrions donc dire qu'un corps qui tombe a une masse croissante avec sa vitesse et devenant infinie pour une vitesse convenable, déterminée dans chaque cas particulier, mais qui serait la même pour des corps identiques.

---

(1) W. Kaufmann, *Sur la masse électromagnétique des électrons*, traduit par H. Buisson, dans *Les quantités élémentaires d'électricité*, pp. 294-307.

Digitized by Google

Cette interprétation des faits serait seule possible si l'on regardait la chute des corps dans l'air comme une chute libre. Mais le corps qui tombe doit produire des changements mécaniques dans le *milieu* où il se déplace; la pesanteur doit fournir non seulement la force nécessaire pour accélérer le mouvement du corps, mais aussi celle — variable avec la vitesse — que nécessitent les changements du milieu. Si ceux-ci prennent une importance assez grande, ils accaparent toute la force, et le mouvement du corps pesant devient uniforme sans que sa masse ait varié.

De même que le corps qui tombe dans l'air, l'électron en mouvement dans un champ électromagnétique est un système non libre dont les liaisons sont fonctions du temps. Le champ où il se meut s'oppose à son mouvement.

Que Max Abraham, qui veut fonder une mécanique sur une base électromagnétique, regarde la masse de l'électron (plus exactement son inertie) comme d'origine purement électromagnétique, libre à lui. Qu'il considère comme vérifiant son hypothèse les résultats des expériences de Kaufmann, rien de plus naturel. Mais on peut tout aussi bien en déduire qu'aux vitesses des rayons β dans les expériences de Kaufmann (plus de $^2/_3$ de celle de la lumière), l'inertie propre de l'électron n'est plus qu'une fraction de son inertie totale dont l'ordre de grandeur est celui des divergences entre les résultats des expériences et du calcul.

Il n'est donc pas établi que l'électron n'a pas de masse pondérable. Admettre l'absence de cette masse, c'est faire une pure hypothèse qui ne s'impose pas plus que l'hypothèse contraire. Nous verrons plus loin une raison pour laquelle Le Bon s'est lui-même interdit la première de ces hypothèses.

*
* *

Sur la question de la matérialité des électrons, Le Bon donne une place d'honneur, dans son système, à l'hypothèse de Max Abraham. Il insiste moins longuement sur d'autres produits de dématérialisation dont il déduit les propriétés de celles des électrons.

L'atome est neutre électriquement; privé d'un ou de plusieurs de ses électrons négatifs, il conserve un excès de charge électrique positive; le résidu atomique positif attire autour de lui — par attraction électrostatique — des particules neutres, et le groupement nouveau serait un ion positif. Sa projection dans l'espace constituerait un rayon α. Remarquons qu'il n'y a trace nulle part dans le système de Le Bon d'un électron positif ou d'un équivalent. Si l'atome est entièrement constitué par des électrons négatifs, ce qui résulte de la possibilité hypo-

Digitized by Google

thétique de sa dissociation totale suivant le processus admis par Le Bon, on se demande en vain d'où pourrait venir la charge électrique des ions positifs. Il y a là une lacune facile à combler : on n'a pas observé, à l'état isolé, de phénomène électro-positif qu'on pût attribuer à une particule de l'ordre de grandeur de celles qui produiraient les rayons β; mais on peut raisonnablement supposer, avec Tommasina [1], que la molécule de l'éther serait l'électron positif, ce qui expliquerait pourquoi nous n'avons pu le capter jusqu'ici; un mode d'action convenable, à imaginer entre les électrons négatifs d'un atome et les électrons positifs de l'éther, rendrait compte de l'état électrique neutre de l'atome.

A côté des ions positifs se placeraient les ions négatifs, formés d'un ou plusieurs électrons négatifs entourés aussi de particules neutres.

Puis viendraient les rayons X ou γ, engendrés quand les électrons rencontrent un obstacle, mais dont la constitution reste inexpliquée si on ne les regarde pas comme des sortes d'ondes explosives dans l'éther.

Quant à l'électricité elle-même, elle est regardée par Le Bon comme une substance semi-matérielle engendrée par la dématérialisation de la matière. On la retrouve dans tous les phénomènes qui s'interprètent par la dématérialisation de l'atome. En particulier, les aigrettes formées aux pôles des machines électrostatiques ont les propriétés fondamentales des émissions radio-actives : elles rendent l'air conducteur, sont déviées par l'aimant, produisent des effets de fluorescence; elles impressionnent les plaques photographiques en produisant des images extrêmement curieuses que Le Bon a fixées. De plus, elles émettent quelque chose (électrons ou ions) qui traverse les isolants sous une épaisseur notable ($0^{mm}5$) sans perdre les propriétés précédentes.

Ces faits expérimentaux, dont plusieurs sont dus à Le Bon lui-même, — qui a multiplié pour tous les moyens de les constater, — établissent qu'un corps électrisé statiquement est radio-actif au moins pendant la période où sa charge se perd par une pointe. Quant à la nature semi-matérielle de l'électricité, Le Bon la fonde sur la variabilité de la masse des électrons — particules d'électricité pure.

Nous avons vu les réserves à faire à ce sujet. Mais c'est ici le lieu d'indiquer pourquoi il était interdit à Le Bon, par sa théorie même, de faire état des recherches de Max Abraham et de l'interprétation qu'elles fournissent aux expériences de Kaufmann.

---

[1] Th. Tommasina, *Sur la théorie cinétique de l'électron*, dans les Comptes rendus du premier Congrès international pour l'étude de la Radiologie et de l'Ionisation.

Digitized by Google

Les recherches de Kaufmann ont fait constater que « le rapport de la charge électrique *e* transportée par une particule radio-active, à la masse *m* de cette particule, varie avec sa vitesse. Comme il n'est pas supposable que, dans ce rapport, ce soit la charge qui change, il est évident que c'est la masse qui varie. » (Le Bon, p. 176.) Cette conclusion est d'une logique parfaite pour qui admet — avec les auteurs des théories électroniques — que l'électron est la particule élémentaire ou l'atome d'électricité, indivisible, indestructible. Mais comment Le Bon la concilie-t-il avec sa conception de la transformation de la matière en éther, où il nous montre l'électron disparaissant ainsi : « Quand il a rayonné toute son énergie, il s'évanouit dans l'éther et n'est plus rien » (p. 293) ; et à la page suivante il précise en nous représentant l'atome électrique s'évanouissant en rayonnant son énergie sous forme de vibrations de l'éther, vibrations éphémères après lesquelles « l'éther revient au repos et la matière a définitivement disparu » (p. 295). Pour se mettre d'accord avec les auteurs auxquels il prétend emprunter des soutiens pour sa théorie, Le Bon devrait admettre qu'il y a une circonstance où l'électron ne peut s'évanouir, c'est précisément celle où il est en mouvement dans un champ électromagnétique; dans les seules conditions où se manifeste l'avant-dernier état de dissociation de la matière, il lui serait impossible de franchir la dernière étape!

Quand l'auteur cherche à nous faire concevoir la matière retournant, par dématérialisation graduelle, à l'état d'éther; quand il nous montre les atomes s'évanouissant « sans retour » (p. 13) (comme s'il les avait suivis jusqu'au bout), il formule une théorie à laquelle on ne peut certainement fermer l'avenir. Mais je crois avoir montré sur quelles bases fragiles il l'appuie. Avant qu'elle s'impose, il nous faudra avoir fait d'immenses progrès dans l'étude de la radio-activité et de l'électricité. Mais on peut affirmer sans témérité que les détails de la théorie de Le Bon devront subir des remaniements profonds avant de s'accorder entre eux et avec les faits.

* * *

En partant de l'hypothèse de la dissociation de l'atome, Le Bon a abordé le grand problème de la philosophie chimique : celui de l'unité de composition de tous les corps.

Il nous a appris que les émissions des corps en état de radio-activité — c'est-à-dire les produits de dissociation de la matière — se manifestent par des propriétés qualitatives invariables. Il a admis, avec les auteurs des théories électroniques, que ces émissions ont pour origine une projection de particules arrachées aux atomes et constituées par une charge

Digitized by Google

électrique négative qui serait la même pour toutes. Ces particules, de quelque corps qu'elles émanent, sont regardées comme identiques aux points de vue mécanique, électrique et photochimique.

Mais cette triple identité, si commode pour l'interprétation des phénomènes électriques et radio-actifs, ne peut plus être admise pour l'explication d'autres phénomènes, entre autres celui de Zeeman.

On sait qu'une source lumineuse formée par un gaz ou une vapeur à l'état d'incandescence émet des radiations qui, examinées au spectroscope, se montrent invariables d'aspect et de position, à une température donnée. La source lumineuse étant sous l'influence d'un aimant, chaque raie spectrale simple se divise en deux ou plusieurs autres, déviées de part et d'autre de la position de la raie simple primitive. Ce phénomène, découvert par Zeeman, a été expliqué par Lorentz en supposant la lumière due à des vibrations d'électrons. Le rapport de la charge électrique à la masse, pour ces électrons, serait du même ordre de grandeur que pour les électrons formant les rayons β. Seulement, ce rapport, pour les électrons provoquant les divers groupes de raies d'un même spectre, varierait d'un groupe à l'autre (1). On ne peut ici attribuer ces différences à des variations de masses comme celles résultant de la théorie de Max Abraham, car il s'agit ici de mouvements vibratoires extrêmement rapides, pendant lesquels la vitesse constamment variable repasserait périodiquement de zéro à un certain maximum. Il y aurait donc des électrons de diverses espèces; on pourrait au plus admettre, d'après Preston, que les atomes des métaux d'un même groupe chimique sont constitués, au moins en partie, par plusieurs espèces d'électrons, les mêmes pour tous les métaux du même groupe.

Ces électrons de Lorentz, vibrant dans une source lumineuse, sont-ils identiques à ceux de Max Abraham et de Kaufmann, en translation le long d'un rayon β? Certes non, car ceux de Max Abraham sont sphériques et rigides, tandis que ceux de Lorentz sont déformables et élastiques. Ces divergences laissent dans le doute l'identité de tous les électrons, de quelque atome qu'ils émanent, et elles nous laissent aussi entrevoir un peu du chaos qui règne encore dans les théories électroniques.

L'identité des ions positifs ou négatifs devrait être, dans une théorie comme celle de Le Bon, la conséquence de l'identité des électrons qui en seraient les éléments fondamentaux. Le Bon indique lui-même (p. 359)

---

(1) Voir Preston, cité par Lockyer, *L'évolution inorganique étudiée par l'analyse spectrale*, p. 176. Paris, Alcan, 1905.

Digitized by Google

des circonstances où des ions diffèrent suivant leur origine; il laisse donc subsister un doute sur l'identité des produits de dissociation au même degré de divers atomes.

Néanmoins, il admet comme « infiniment probable que tous les corps sont formés d'un même élément » (p. 247). Il en donne trois raisons :

La loi de Dulong et Petit sur la chaleur spécifique des corps simples;

L'identité de charge électrique dans l'électrolyse;

La similitude des produits de dissociation de la matière dans la radio-activité.

Nous venons de voir ce qu'il faut penser de la troisième raison. Disons rapidement un mot des deux autres.

La loi de Dulong et Petit n'a pas la signification simple et absolue que Le Bon lui attribue. Abstraction faite des écarts entre la chaleur atomique de certains éléments et la valeur moyenne de ce nombre, la chaleur nécessaire pour chauffer une certaine masse d'un corps simple est une grandeur très complexe; elle équivaut à un certain travail extérieur de dilatation, à un travail d'éloignement moyen des molécules, à une variation de puissance vive des atomes de la molécule et enfin à une variation de puissance vive des éléments des atomes mêmes. Tout au moins devrait-on pouvoir isoler la chaleur correspondant au travail intra-atomique pour arriver à une conséquence probable sur l'unité ou la diversité de composition des corps simples.

Prenant la loi dans un sens rigoureux, Le Bon voudrait-il en déduire que les atomes des corps simples sont formés de nombres d'électrons proportionnels à leur masse? Mais qu'est-ce que la masse de l'atome si les électrons n'ont pas de masse propre? Elle ne peut résulter que de l'état mécanique des électrons groupés en atome, de leur équilibre, comme dit Le Bon. Mais cet état mécanique variera avec la température, car la chaleur est un agent provocateur de dissociation; comment concevoir pour la masse de l'atome une cause variable avec la température, alors qu'en fait cette masse peut rester invariable lorsque la température varie? Autant de points d'interrogation que l'auteur semble ne s'être pas posés.

Pour ce qui concerne les atomes considérés dans l'électrolyse, Le Bon écrit : « On constate également par l'électrolyse qu'ils portent une charge électrique identique pour un même poids atomique » (p. 247). Il y a là un *lapsus* évident : ce sont les ions électrolytiques *d'égale valence* qui, dans la théorie d'Arrhenius, auraient d'égales charges électriques. Mais cela ne suffit pas pour les regarder comme identiques, car

Digitized by Google

les combinaisons chimiques où ils peuvent entrer restent bien différentes.

En résumé, le fait que la radio-activité est une propriété générale de la matière n'a, dans l'état actuel de nos connaissances, rien apporté de décisif ni pour ni contre la grande hypothèse que tant d'efforts méritoires ont cherché en vain à mettre à la base de la philosophie chimique. La transformation en hélium de l'émanation du radium reste, à ce point de vue, le fait qui mérite le plus de retenir l'attention.

* * *

Le Bon revient à la même question par un détour intéressant, parce qu'il constitue un essai d'introduction, dans le domaine chimique, du moyen fondamental d'explication des faits biologiques acquis à la science depuis Lamarck et Darwin : la variation des espèces.

Le Bon cite d'assez nombreux faits d'où il croit pouvoir conclure que les éléments chimiques sont susceptibles de transformation. Ce sont des cas de modification considérable dans les propriétés d'un corps déterminée par des traces de substances étrangères. En voici un à titre d'exemple (pp. 259 et 368) :

L'aluminium ne décompose pas l'eau à froid et ne s'oxyde pas à l'air à la température ordinaire. Le Bon plonge une lame de ce métal dans de l'eau qui a servi, après distillation, à laver un flacon ayant contenu du mercure; cette eau est décomposée violemment. Sorti de l'eau, l'aluminium s'oxyde instantanément à l'air, se couvrant de houppes épaisses que l'on voit grandir rapidement.

Mais on sait que l'amalgame d'aluminium décompose l'eau à froid [1]. D'autre part, l'examen même des photographies des lames d'aluminium de Le Bon (p. 368) montre que les houppes signalées se forment en des endroits privilégiés de la surface. Il n'y a pas de doute qu'il y ait simplement formation de traces d'amalgame localisées en des points de la plaque plus susceptibles d'être attaqués par le mercure.

D'autres exemples de prétendue variation de propriétés du mercure et du magnésium, chacun par des traces de l'autre, sont du même ordre. D'autres enfin, comme les différences de chaleur spécifique de l'argent suivant son état physique (p. 258), ne prouvent nullement l'existence de cinq ou six corps différents réunis sous le nom commun d'argent, étant donnée la complexité de la chaleur spécifique signalée plus haut.

---

(1) Voir *Dictionnaire* de Wurtz, 1er supplément, art. *Aluminium*.

Digitized by Google

Quand Le Bon conclut de ces faits que les atomes des corps simples ne sont pas invariables, donc qu'on pourra les transformer, il formule une conclusion au moins prématurée. Pour l'établir, il faudrait, partant d'un corps à l'état pur, en transformer deux portions, sans apport extérieur de matière, dans des conditions telles qu'elles réagissent ensuite différemment avec un autre corps également pur.

Les conditions de ce problème suggéré par l'hypothèse de Le Bon seraient peut-être réalisées si nous pouvions transporter un de nos corps terrestres dans un monde où les circonstances physiques sont très différentes de celles que nous observons sur notre terre. La chimie des étoiles nous enseigne des faits plus concluants que ceux de Le Bon en faveur de la variation des espèces inorganiques. Sir Norman Lockyer les a réunis dans son ouvrage, récemment traduit en français et cité en note plus haut : *L'Évolution inorganique.* Ils conduisent d'ailleurs à une conception de cette évolution tout autre que celle de Le Bon.

* * *

Si la variation des corps simples était prouvée, celle des corps composés en résulterait. Mais on peut concevoir la seconde comme indépendante de la première, car les propriétés chimiques des composés dépendent du groupement de leurs atomes comme de la nature de ceux-ci.

On ne peut échapper ici à une difficulté préliminaire qui se pose plus impérieuse que tantôt : Qu'entendra-t-on par une *espèce chimique?*

La définition de l'espèce en biologie a fait couler des flots d'encre, parce qu'elle implique, au fond, toute une philosophie. De même, je crois que la définition de l'espèce chimique, si elle est satisfaisante, impliquera une philosophie chimique dont elle sera, en quelque sorte, la formule la plus condensée.

Ne fût-ce que pour délimiter provisoirement le terrain de la discussion, j'admettrai que la définition ou la description de chaque espèce chimique devrait comprendre l'énoncé des propriétés nécessaires et suffisantes pour reconnaître sa composition et sa formule de constitution (en allant au besoin jusqu'à la formule stéréochimique); appelons ces propriétés *spécifiques*, pour abréger.

Comme la matière n'est pas tout dans les réactions chimiques, il faudrait joindre à l'énoncé des propriétés spécifiques la mesure de la capacité réactionnelle du corps considéré ou de son énergie chimique potentielle relative à des conditions physiques données et mises en jeu dans ses réactions spécifiques.

Digitized by Google

Ceci admis, il en résultera d'abord que les variétés allotropiques d'un corps — qu'elles soient pures ou dérivent de l'addition de traces inappréciables d'un autre corps — seront autant d'espèces chimiques différentes. Il en résultera encore que celles des propriétés chimiques d'une espèce non formulées dans sa définition pourraient être regardées comme secondaires ou dérivées.

Pour transformer une espèce en une autre, il faut changer au moins une de ses propriétés spécifiques; c'est ce qu'on fait dans chaque réaction chimique.

Mais si l'on parvenait à préparer deux échantillons d'un corps pur ayant mêmes propriétés spécifiques avec au moins une propriété secondaire différente, on serait en droit d'en conclure qu'il y a eu variation dans le sein de l'espèce. Par exemple, deux échantillons d'eau pure capables de dissoudre, à même température, l'un 10 °/₀, l'autre 20 °/₀ du même sel, seraient regardés comme deux variétés de l'espèce eau. Je ne sache pas qu'on ait signalé des faits chimiques de cet ordre, et je pense qu'un seul suffirait à renverser le principe de la conservation de l'énergie.

Quoi qu'il en soit, Le Bon croit à la variabilité des espèces chimiques, sans avoir défini ce qu'il entend par une espèce chimique. Pour ce qui concerne la variabilité des corps composés, il appuie sa croyance sur des faits dont aucun chimiste, je crois, n'adoptera l'interprétation donnée par lui. Ce sont des changements de propriétés de certains corps liés à la présence ou à l'absence d'une très faible quantité d'un certain élément. Ainsi, certaines diastases perdent leurs propriétés si on les dépouille de traces de substances minérales, telles que le manganèse.

Ou bien ce manganèse est chimiquement lié aux autres constituants de la diastase, et s'il y a variation de la diastase quand on lui enlève son manganèse, on peut dire aussi qu'il y a variation de l'espèce chimique eau quand on lui enlève son oxygène; ou bien le manganèse est mélangé à la diastase, et nous sommes en présence d'un cas particulier de cet énoncé banal : les propriétés chimiques qu'un corps manifeste dépendent du milieu qui l'entoure, puisqu'il ne peut réagir qu'avec ce milieu et dans les conditions que ce milieu détermine.

La radio-activité pourrait peut-être un jour faire constater une vraie variation de l'atome. Si cette propriété est le signe d'une dissociation de l'atome, peut-être, à la longue, les variations d'énergie du résidu atomique deviendraient-elles assez considérables pour se traduire par un changement d'activité chimique. Mais la solution de la question ainsi posée ne peut être prévue dès maintenant, à cause de la lenteur de la dissociation.

Digitized by Google

* * *

Pour résumer brièvement cet examen des questions fondamentales soulevées par Le Bon, nous constaterons que l'auteur a fait à la masse des faits scientifiques un apport des plus importants, en affirmant et en montrant que la radio-activité est une propriété générale des corps. Ce fait nouveau l'a amené à reviser les théories existantes.

Il a cherché la cause de la radio-activité non hors de l'atome radio-actif, mais dans cet atome même. Son hypothèse sur l'énergie intra-atomique et la constitution de l'atome est celle qui rend le mieux compte des faits, sauf à expliquer pourquoi l'atome est électriquement neutre, alors qu'il serait un groupement de particules électriques négatives. Mais Le Bon croit à tort que l'existence de l'énergie intra-atomique serait incompatible avec les principes de la Thermodynamique, qui semblent, au contraire, capables de s'y adapter sans devoir subir aucun changement.

Le Bon regarde la radio-activité comme une manifestation de la dissociation de l'atome à la suite d'une perturbation d'origine extérieure; les produits de cette dissociation seraient l'émission radio-active. Mais il n'a pas prouvé que ces produits sont des formes de transition entre la matière et l'éther; ce n'est qu'en faisant siennes les conséquences d'hypothèses contradictoires avec sa théorie qu'il arrive à donner une apparence de fondement à cette évolution de la matière du pondérable à l'impondérable.

Le Bon admet l'unité de composition de tous les corps simples, conclusion plus absolue que ne le comportent les faits invoqués à l'appui. Il admet la variabilité tant des corps simples que des corps composés, mais en posant le problème sans précision et sans apporter aucun élément d'une solution rigoureuse.

Peut-être des hypothèses analogues seront-elles un jour la base d'une théorie synthétique des phénomènes physiques et chimiques, but idéal de l'effort de tous les chercheurs. Mais bien des détails de la théorie de Le Bon ne pourront être conservés dans cette vaste synthèse. C'est à l'expérience à nous apprendre ce qu'il faudra y substituer.

Je n'ai pas abordé — il s'en faut de beaucoup — tous les domaines intéressants et incomplètement explorés auxquels touche le livre de Le Bon. Car ce livre, outre qu'il oblige le lecteur à réfléchir à de nouveaux aspects des théories et à en examiner à nouveau toutes les bases, émet sur une foule de détails des vues personnelles et originales qui appellent des expériences multiples de vérification. C'est un livre essentiellement suggestif; quoique la charpente en ait besoin d'être réparée

Digitized by Google

ou étayée,— et peut-être à cause de cela même,— il ne serait pas étonnant qu'il fût le point de départ de recherches fructueuses dans maintes directions négligées.

Laboratoire de physique de l'École supérieure des Textiles,
à Verviers.

Méthode rapide pour la détermination des métaux du groupe de l'arsenic (or et platine non compris),

par O. MATERNE.

La séparation des métaux du groupe de l'arsenic (arsenic, antimoine, étain) exige parfois un temps assez long pour être faite avec exactitude, surtout quand il faut séparer totalement l'antimoine de l'étain par la précipitation au fer.

J'ai tâché d'isoler plus rapidement les sulfures de ces métaux par l'emploi de dissolvants acides à des concentrations différentes, l'acide chlorhydrique notamment. Ainsi faite, la séparation n'était pas suffisamment tranchée.

J'examinai alors l'action des alcalis caustiques, les hydrates potassique, sodique et l'ammoniaque, dans lesquels les sulfures arsénieux, antimonieux, stanneux et stannique sont différemment solubles. Dans la solution d'hydrate sodique à 10 °/₀, le sulfure d'arsenic est très soluble à froid; le sulfure d'antimoine l'est un peu moins et celui d'étain (stanneux) l'est très peu, davantage à chaud. Il y a donc gradation dans ce pouvoir dissolvant, c'est-à-dire que le sulfure dont le métal est le plus métalloïdique, soit le moins positif, réagit le plus rapidement avec l'alcali, et inversement.

Il n'était guère pratique d'appliquer cette propriété à la séparation. Même en employant des solutions d'alcalis caustiques à des concentrations et températures différentes, la dissolution totale de l'un des sulfures amène toujours la dissolution partielle des autres.

J'ai alors songé à utiliser des dissolvants à alcalinité différente; celui dont l'alcalinité est la plus faible conviendrait au métal le moins positif, et celui dont l'alcalinité est la plus forte s'appliquerait à l'élément le plus positif. Ce principe résulte d'une observation de laboratoire qui montre que le sulfure antimonieux, traité pendant quelques minutes par une solution bouillante de chromate ou bichromate potassique,

Digitized by Google

entre en solution, tandis que le chromate se réduit et se transforme en hydrate de chrome.

Sur chacun de ces sulfures j'ai essayé, à des concentrations et températures différentes, les solutions de chromates et bichromates alcalins, de silicate sodique, borate sodique, bicarbonates et carbonates alcalins, et enfin différents sels alcalins d'acides organiques. Mon choix s'est fixé comme suit :

La solution de borax (pyroborate sodique cristallisé) à 2 °/₀, comme dissolvant de As^2S^3;

La solution de carbonate sodique sec à 5 °/₀, comme dissolvant de Sb^2S^3;

La solution d'hydrate sodique à 10 °/₀, comme dissolvant de S^3S.

La *solution de borax* à 2 °/₀ dissout rapidement le sulfure d'arsenic à la température voisine du point d'ébullition, plus lentement à froid; la dissolution obtenue, colorée en jaune pâle, est stable même après refroidissement. Elle reprécipite le sulfure en jaune pur, floconneux, par addition d'un acide: par exemple, les acides chlorhydrique, acétique, tartrique, citrique, formique, carbonique. Cette précipitation n'est que partielle et devient totale par l'action de l'acide sulfhydrique. Le sulfure d'antimoine, peu soluble à chaud dans le borax, l'est encore moins à froid. Par conséquent, quand les deux sulfures seront mélangés, il faudra, avant filtration, refroidir la solution arsenicale de borax; de cette façon, le sulfure arsénieux sera en solution, tandis que le sulfure antimonieux sera précipité. Le sulfure stanneux est insoluble dans la solution froide de borax, très légèrement soluble à chaud.

La *solution de carbonate sodique* sec, à 5 °/₀ ou à 13.5 °/₀ de produit cristallisé, dissout le sulfure d'antimoine à ébullition naissante. La solution obtenue est incolore et précipite du sulfure orange-brun par refroidissement. On peut en précipiter du sulfure rouge-orange pur par addition directe à la dissolution chaude d'un acide ou même simplement de chlorure ammonique. Cette précipitation partielle devient totale sous l'action de l'acide sulfhydrique. Le sulfure stanneux est insoluble dans la solution froide de carbonate, légèrement soluble à chaud.

La *solution d'hydrate sodique* à 10 °/₀ dissout le sulfure stanneux à l'ébullition vive; la solution obtenue est stable. On en précipite le sulfure floconneux, brun rougeâtre par transparence, par addition d'un acide ou de chlorure ammonique. La précipitation est partielle et devient totale par l'acide sulfhydrique.

Le sulfure stannique est insoluble dans la solution de borax à froid, mais soluble à chaud; il est soluble dans la solution de carbonate sodique, très soluble dans la solution d'hydrate sodique. Cette dissolu-

Digitized by Google

tion se fait plus rapidement à chaud qu'à froid. Par addition d'un acide à la dissolution alcaline, le sulfure stannique est partiellement reprécipité et totalement par l'action de l'acide sulfhydrique sur la solution acide. La coloration de ce sulfure peut varier du jaune pâle au jaune-brun ou au jaune verdâtre.

Les sulfures ainsi obtenus sont floconneux et suffisamment caractérisés par leur coloration respective. On peut toutefois pousser plus loin l'identification en appliquant les réactions connues.

Remarque. — En général, l'addition de *chlorure ammonique* favorise fortement l'agglomération des précipités de sulfures obtenus de leur solution alcaline. Ainsi lorsqu'on en a de très faibles quantités et que le précipité tarde parfois à se former par simple acidulation, la solution est alors plus ou moins opalescente, mais donne un précipité floconneux par l'action simultanée du chlorure ammonique et de la chaleur, suivie d'un court repos.

De plus, quand on exécute la séparation des trois sulfures, l'influence des dissolvants seuls s'exerce toujours sur les sulfures voisins. Ce fait pourrait induire en erreur en altérant la couleur propre à chacun des sulfures reprécipités, surtout si l'un d'eux se trouvait en grand excès. Pour remédier à cet inconvénient, on effectue la dissolution de l'arsenic et de l'antimoine en présence d'un peu de chlorure ammonique (2 à 4 gouttes de solution à 10 % par 10 c. c. de dissolvant), ou bien on n'ajoute ce dernier qu'après dissolution à chaud, soit pendant le refroidissement.

L'addition de chlorure ammonique joue en outre un rôle très important pour la rapidité des opérations. Il empêche la transformation du sulfure d'étain grenu en sulfure colloïdal passant au travers du filtre. Une trace de chlorure suffit pour obtenir ce résultat.

A. — DÉTERMINATION QUALITATIVE.

Procédé. — Les sulfures des métaux du groupe de l'arsenic sont obtenus d'après la méthode ordinaire, par précipitation par l'acide sulfhydrique, et sont lavés à l'eau tiède sur filtre pour enlever la majeure partie de l'acide qui les imprègne.

Il y a alors deux cas à envisager, selon que l'étain se trouve à l'état de sulfure stanneux ou de sulfure stannique.

Premier cas : Présence de sulfure stanneux (noir). Ce sulfure est

Digitized by Google

obtenu par l'action directe de l'acide sulfhydrique sur un sel stanneux, sans traitement par les polysulfures alcalins.

Second cas : Présence de sulfure stannique (jaune). Ce sulfure est obtenu soit par la présence dans la solution primitive de l'étain sous forme de sel stannique, soit par la séparation du sulfure stanneux d'avec les sulfures du groupe du cadmium par l'emploi des polysulfures alcalins.

I. — Méthode applicable au sulfure stanneux.

Séparation de l'arsenic. — On place une portion des sulfures dans un tube à réaction ou un petit matras et l'on traite par un excès de solution de borax à 2 °/₀. On chauffe jusqu'à commencement d'ébullition tout en agitant pour empêcher les soubresauts et diviser le précipité; on additionne de quelques gouttes de solution de chlorure ammonique à 10 °/₀; on agite et laisse refroidir à l'air libre ou plus rapidement dans un courant d'eau froide. Quand on a très peu de produit à sa disposition, on opère la dissolution directement sur filtre par le borax bouillant. Par ce traitement, le sulfure d'arsenic se dissout et les petites quantités de sulfures d'antimoine et d'étain qui auraient pu entrer en solution à chaud, se reprécipitent par le refroidissement, surtout en présence de sel ammonique. Si l'on ajoutait trop de chlorure ammonique, le sulfure d'arsenic se reprécipiterait partiellement, mais serait de nouveau soluble par addition de borax et légère ébullition.

On décante sur un petit filtre uni, bien imbibé d'eau et placé dans un entonnoir à filtration rapide.

Le filtrat obtenu, renfermant l'arsenic et coloré en jaune clair, est traité par un excès de solution d'acide tartrique mélangée de chlorure ammonique; il se forme un précipité jaune vif, floconneux, de sulfure arsénieux. Dans le cas où la coloration jaune du sulfure serait altérée par de petites quantités de sulfure d'antimoine ou d'étain, on reprécipite une autre portion de la solution boracique par un léger excès d'acide chlorhydrique concentré; ce dernier dissout les sulfures étrangers et laisse intact celui d'arsenic avec sa coloration jaune franc.

Cet essai est nécessaire, car en l'absence d'arsenic la solution de borax pourrait, après addition d'acide, donner par repos un très léger précipité de sulfure d'antimoine orangé ou de sulfure d'étain jaune verdâtre, par suite d'une faible dissolution de ces sulfures, soit à la suite d'une ébullition trop prolongée, ou de la présence d'un trop fort excès de borax, ou bien du manque de chlorure ammonique.

Digitized by Google

Séparation de l'antimoine. — Le précipité des sulfures d'antimoine et d'étain laissé sur filtre par la filtration à froid de la solution boracique d'arsenic est débarrassé de cette solution d'abord par un premier lavage avec la solution bouillante de borax à 2 °/₀, chargée de chlorure ammonique, puis par la même solution de plus en plus diluée et bouillante On cesse le lavage quand, vu à travers la paroi de l'entonnoir, le dos du filtre a perdu la coloration jaunâtre de la solution d'arsenic. Il est prudent de recueillir et d'examiner à part cette eau de lavage, qui pourrait contenir, outre l'arsenic, des traces des sulfures d'antimoine et d'étain. Celles-ci, en se reprécipitant avec le sulfure d'arsenic contenu dans le premier filtrat, en altéreraient la coloration jaune.

Ainsi lavé, le précipité d'antimoine et d'étain est traité, à deux reprises et pendant quelques secondes, par la solution bouillante de carbonate sodique à 5 °/₀, additionnée de chlorure ammonique, directement sur filtre s'il y a peu de produit, dans un tube à réaction ou un petit matras si l'on dispose de plus. Le filtrat bouillant de carbonate sodique ainsi obtenu reste limpide et jaunâtre pour autant qu'il reste à une température suffisamment élevée; par refroidissement, il précipite rapidement du sulfure d'antimoine rouge-brun foncé. Aussi, pour obtenir tout de suite ce sulfure avec sa coloration rouge orangé caractéristique, doit-on ajouter au filtrat chaud et limpide un léger excès soit de chlorure ammonique, ou d'acide dilué, ou mieux d'acide tartrique chargé de chlorure ammonique. Quand il n'y aurait que des traces d'antimoine, il faudrait agglomérer le trouble obtenu, par la chaleur et le repos.

Il peut en outre arriver que le précipité formé ne soit pas d'un rouge-orange net par suite de la présence de traces de sulfure d'étain, entraînées par l'action trop prolongée du carbonate sodique. Dans ce cas, on l'additionne, après dépôt et décantation, d'un peu d'acide chlorhydrique dilué au quart et l'on chauffe un instant jusqu'à dissolution des impuretés et apparition de la coloration nette du sulfure d'antimoine. Par ce traitement, il devient, en général, plus grenu et plus rouge; il convient de le laisser rassembler au fond d'un tube à réaction par repos prolongé. Éviter, toutefois, d'ajouter trop d'acide chlorhydrique dilué, qui pourrait redissoudre à chaud le sulfure antimonieux.

Séparation de l'étain. — Le précipité de sulfure stanneux, brun-noir, laissé sur filtre par les traitements successifs au borax et au carbonate sodique, est débarrassé du sulfure d'antimoine par lavage sur filtre avec la solution bouillante de carbonate sodique, de plus en plus diluée (élimination de la coloration orangée au dos du filtre). On le traite par

Digitized by Google

TABLEAU INDIQUANT LA MARCHE A SUIVRE POUR LA DÉTERMINATION QUALITATIVE.

I. — *Méthode applicable au sulfure stanneux.*

Le mélange des *sulfures*, privé d'acide par lavage à l'eau tiède, chargée d'un peu de chlorure ammonique, est traité à ébullition naissante par un léger excès de la solution de BORAX à 2 °/o (et AmCl); refroidissement et filtration :

- *Filtrat* est divisé en deux portions et traité :
  - 1° Par le mélange d'acide tartrique et de chlorure ammonique = précipité jaune pur de As^2S^3;
  - 2° Par l'acide chlorhydrique concentré (si le premier essai n'est pas assez caractéristique) = précipité de As^2S^3 jaune pur (analogue pour As^2S^5).

  As.

- *Précipité* est lavé sur filtre : premier lavage, par la solution bouillante de borax à 2 °/o; deuxième et troisième lavages, par la solution bouillante de borax de plus en plus diluée; examiner séparément les eaux de lavage (As^2S^3). Traitement par excès de la solution bouillante de CARBONATE SODIQUE à 5 °/o (et AmCl) et filtration à ébullition :
  - *Filtrat* chaud (précipite à froid sulfure orange-brun) est traité :
    - 1° Par la solution d'acide tartrique et de chlorure ammonique = précipité orange pur de Sb^2S^3;
    - 2° Par l'acide chlorhydrique dilué (1/4) en léger excès (si le premier essai n'est pas assez caractéristique) et porté près de l'ébullition; par refroidissement et repos = précipité grenu rouge-orange de Sb^2S^3 (analogue pour Sb^2S^5).

    Sb.

  - *Précipité* noir est lavé sur filtre : premier lavage, par la solution bouillante de carbonate sodique à 5 °/o; deuxième et troisième lavages, par la même solution de plus en plus diluée et bouillante. Le précipité est alors dissous dans un excès de solution bouillante D'HYDRATE SODIQUE à 10 °/o. Sur cette solution, on peut faire les trois essais suivants :
    - 1° Par excès de la solution d'acide tartrique et de chlorure ammonique, on précipite le SnS brun rougeâtre (cette réaction est suffisante);
    - 2° Par léger excès d'acide chlorhydrique dilué (1/4), on précipite SnS brun qui, par ébullition, devient précipité jaune (SnS^2?);
    - 3° Par un léger excès d'acide chlorhydrique concentré et froid, on obtient une solution sur laquelle on opère la précipitation du SnS par l'acide sulfhydrique ou la réduction du chlorure mercurique.

    Sn.

Digitized by Google

un excès notable de solution bouillante d'hydrate sodique à 10 °/₀ jusqu'à dissolution. Cette opération se fait directement sur filtre par passages successifs du filtrat bouillant lorsqu'on a peu de produit, ou bien dans un tube à réaction ou un petit matras, sur une portion prélevée, si l'on dispose de plus.

Cette solution alcaline limpide est divisée en trois parties, sur lesquelles on peut effectuer directement les essais suivants :

1. Par addition de la solution d'acide tartrique et de chlorure ammonique, il se forme un précipité floconneux, brun rougeâtre, de sulfure stanneux. Ce sulfure est stable.

2. Par addition d'un léger excès d'acide chlorhydrique dilué au quart, on obtient le même précipité de sulfure stanneux qui, par ébullition du mélange, se transforme rapidement en un précipité jaune clair, paraissant être du sulfure stannique, dont il donne les réactions. Si, par suite d'un excès trop fort d'acide, on obtenait à chaud une dissolution, on peut en reprécipiter le même sulfure jaune par dilution et saturation par l'acide sulfhydrique.

3. Par addition de peu d'acide chlorhydrique concentré, on produit le précipité brun du sulfure stanneux, puis sa dissolution par un excès. Sur cette solution on peut effectuer deux essais : reprécipitation du sulfure par l'action de l'acide sulfhydrique après dilution, et réduction à chaud du chlorure mercurique en mercureux et mercure réduit, après élimination de l'acide sulfhydrique par légère ébullition.

Ces réactions sont très rapides et le résultat de la détermination des trois métaux peut s'obtenir dans l'espace de quinze à vingt minutes environ.

II. — Méthode applicable au sulfure stannique.

Séparation de l'arsenic. — Le mélange des sulfures du groupe de l'arsenic, débarrassés de l'excès d'acide par le lavage à l'eau, est traité *à froid* par la solution de borax à 2 °/₀, additionnée de chlorure ammonique.

Après cinq à dix minutes de contact, pendant lesquelles on agite de temps à autre, on verse sur filtre. Par ce traitement à froid, le sulfure arsénieux seul se dissout, tandis qu'à chaud le sulfure stannique entrerait en solution. Si le filtrat n'est pas limpide, on l'éclaircira en le repassant une seconde fois sur le même filtre, car le trouble serait dû à des traces de sulfure stannique colloïdal passé au travers du filtre.

Le filtrat traité par l'acide chlorhydrique concentré reprécipite le sulfure d'arsenic en jaune vif, pur.

Digitized by Google

TABLEAU INDIQUANT LA MARCHE A SUIVRE POUR LA DÉTERMINATION QUALITATIVE.

II. — *Méthode applicable au sulfure stannique.*

Les *sulfures* du groupe de l'arsenic (séparés de ceux du groupe du cadmium par le sulfure ammonique, et reprécipitation par l'acide chlorhydrique dilué) sont lavés sur filtre à l'eau tiède et mis en digestion *à froid* pendant cinq à dix minutes avec la solution de BORAX à 2 °/o (et AmCl) en léger excès; agiter de temps en temps et filtrer :

- *Filtrat* est traité par un léger excès d'acide chlorhydrique concentré = précipité de As^2S^3 jaune pur (analogue pour As^2S^5). — **As.**
- *Précipité* est lavé sur filtre une à deux fois avec de la solution diluée et froide de borax, afin d'enlever tout l'arsenic; examiner séparément les eaux de lavage (As^2S^3). Traitement sur filtre à chaud par la solution D'HYDRATE SODIQUE à 5 °/o et saturation de la dissolution chaude par un *excès* de la solution d'ACIDE TARTRIQUE et CHLORURE AMMONIQUE. Agglomération par la chaleur et filtration :
  - *Précipité* rouge-orange vif = Sb^2S^3 (soluble dans la solution bouillante de carbonate sodique et reprécipitable par la solution d'acide tartrique avec sa coloration caractéristique) analogue pour Sb^2S^5. — **Sb.**
  - *Filtrat* est additionné de quelques gouttes d'ACIDE CHLORHYDRIQUE dilué puis saturé d'ACIDE SULFHYDRIQUE = précipité jaune pâle, pouvant passer du jaune-brun au jaune verdâtre, de SnS^2.

    Remarque. — 1° Du moment où le précipité obtenu n'est ni jaune pur ni rouge-orange, on peut conclure à la présence de sulfure stannique; 2° l'addition de l'acide chlorhydrique dilué précipite déjà SnS^2 si l'étain est en assez forte proportion, mais l'acide sulfhydrique termine la précipitation. — **Sn.**

Digitized by Google

Séparation de l'antimoine. — Le précipité des sulfures d'antimoine et d'étain laissé sur filtre est débarrassé de la solution boracique d'arsenic par un ou deux lavages à froid avec la solution de borax chargée de chlorure ammonique, étendue d'eau. Recueillir séparément les eaux de lavage.

Les sulfures d'antimoine et d'étain ainsi lavés sont dissous sur filtre par la solution chaude d'hydrate sodique à 5 °/₀. Le filtrat est additionné à chaud d'un *excès* bien marqué de solution d'acide tartrique chargée de chlorure ammonique, excès de réactif qui s'ajoute le plus possible en une fois dès que l'addition a été commencée. Le mélange est rendu homogène par agitation ; le sulfure antimonieux se précipite en flocons rouge orangé caractéristiques, que l'on recueille sans tarder sur filtre, tandis que le sulfure stannique reste en solution.

Le sulfure d'antimoine filtré est suffisamment caractérisé par sa coloration vive ; on peut toutefois l'identifier davantage en le redissolvant dans la solution bouillante de carbonate sodique et le reprécipitant par l'acide tartrique.

Séparation de l'étain. — La solution de sel stannique (tartrate stannique ou stannico-ammonique) est d'abord additionnée de quelques gouttes d'acide chlorhydrique dilué, ce qui donne de suite un précipité jaune pâle de sulfure stannique, si l'étain se trouve en assez forte proportion ; sinon la solution se trouble lentement ou pas du tout.

Ensuite, par saturation de cette solution chloro-tartrique par un courant d'acide sulfhydrique, on précipite entièrement, sous forme de sulfure stannique, l'étain dissous. La coloration de ce sulfure pourra varier du jaune pâle au jaune-brun ou au jaune verdâtre, surtout si on le laisse agglomérer par repos.

Ces réactions sont également très rapides et très nettes.

Remarque. — Éviter le plus possible l'excès de soufre précipité dans le mélange des sulfures, en n'employant qu'un léger excès de polysulfure ammonique pour séparer le groupe de l'arsenic de celui du cadmium et en ne reprécipitant le groupe de l'arsenic par l'acide chlorhydrique dilué qu'après avoir étendu d'eau sa dissolution dans le polysulfure.

Observations. — 1. Le sulfure d'arsenic en solution dans le borax peut se précipiter partiellement, même à chaud, si on l'additionne de trop de chlorure ammonique. Pour obvier à cet inconvénient, il est

Digitized by Google

préférable d'employer la solution de borax renfermant au préalable le sel ammonique. J'ai obtenu de bons résultats en utilisant la solution obtenue en mélangeant

20 c. c.	de solution de chlorure ammonique à . . .	10 °/₀
500 c. c.	— de borax à	22 °/₀

2. La même remarque s'appliquant à la dissolution du sulfure antimonieux dans la solution de carbonate sodique, il est avantageux d'utiliser le mélange formé de

10 c. c.	de solution de chlorure ammonique à . . .	10 °/₀
500 c. c.	— de carbonate sodique sec à . . .	5 °/₀

3. Pour obtenir *rapidement* le précipité floconneux des différents sulfures, lors de la reprécipitation de leur solution alcaline, il convient d'employer une solution d'acide tartrique additionnée d'une forte proportion de chlorure, soit

150 c. c.	de solution de chlorure ammonique à . . .	10 °/₀
300 c. c.	— d'acide tartrique à	20 °/₀

Cet acide a, en outre, l'avantage de maintenir en solution le sulfure d'étain qui pourrait accompagner ceux d'arsenic et d'antimoine. Il conserve de plus à chaque sulfure sa coloration particulière. L'acide acétique à 25 °/₀ donne également de bons résultats.

4. Le chlorure ammonique peut à la rigueur être remplacé par le chlorure sodique qui, même en excès, a l'avantage de ne pas précipiter le sulfure d'arsenic de sa solution de borax. La coloration jaunâtre de cette solution augmente d'intensité au fur et à mesure qu'on l'additionne d'une quantité plus grande de chlorure sodique. Le sulfure d'arsenic paraît s'y trouver à l'état colloïdal, car la précipitation se fait à la longue. On peut ainsi obtenir une solution colloïdale de As^2S^3, stable, mais précipitant par AmCl.

Par contre, le chlorure ammonique empêche mieux la dissolution des sulfures d'antimoine et d'étain dans le borax, et d'étain dans le carbonate sodique.

5. Pour la dissolution du sulfure d'antimoine, on peut utiliser l'ammoniaque concentrée au lieu du carbonate sodique. Toutefois la dissolution est moins rapide et il se dissout en outre une quantité plus appréciable de sulfure stanneux.

Digitized by Google

6. L'hydrate potassique en solution à 10 % peut remplacer l'hydrate sodique comme dissolvant du sulfure d'étain ; mais l'action est moins énergique.

7. Il ne faut jamais prolonger l'ébullition des sulfures avec leur dissolvant alcalin au delà de quelques secondes, car le plus souvent l'ébullition n'est pas nécessaire et fait entrer en solution un peu des sulfures voisins.

Quand la dissolution ne se fait pas rapidement à chaud, c'est qu'il y a manque de dissolvant ou excès de chlorure ammonique.

8. Le sulfure stanneux laissé sur filtre après l'action du borax et du carbonate sodique paraît noir, et cette coloration est, à la rigueur, suffisamment caractéristique. Quand on veut pousser plus loin l'identification, on le dissout habituellement dans l'acide chlorhydrique dilué et, sur la solution, on opère la reprécipitation du sulfure par l'acide sulfhydrique ou la réduction du chlorure mercurique.

Mais il arrive souvent que par ce traitement à l'acide chlorhydrique, le sel stanneux passe partiellement (totalement s'il est en petite quantité) à l'état de sel stannique, et alors les réactions caractéristiques susdites ne sont plus aussi concluantes.

Cet inconvénient est évité en opérant la dissolution du sulfure stanneux par l'hydrate sodique à chaud et en appliquant de suite à la solution alcaline les réactions mentionnées à la séparation de l'étain.

9. Lorsque les solutions alcalines n'ont agi que sur des traces de sulfures, elles restent parfois limpides après acidulation ou ne donnent qu'un léger trouble, ne se précipitant qu'à la longue. Afin de hâter la formation de faibles précipités, il suffit de chauffer la solution près de l'ébullition et de laisser reposer quelques minutes.

10. Par la solution bouillante de carbonate sodique additionnée de sel ammonique, on peut dissoudre les sulfures d'arsenic et d'antimoine; par refroidissement de la solution, ce dernier se dépose et peut être séparé du sulfure d'arsenic par filtration.

En se basant sur cette propriété, on peut établir un procédé permettant la constatation très rapide et sommaire des trois sulfures. Le mélange des sulfures est traité par la solution de carbonate sodique à l'ébullition et filtré directement, soit à la même température; le sulfure stanneux noir reste sur filtre, les sulfures d'arsenic et d'antimoine passent dans le filtrat bouillant. Par refroidissement de ce dernier, le sulfure antimonieux se précipite et est recueilli sur filtre, tandis que le nouveau filtrat renferme le sulfure arsénieux que l'on reprécipite par l'acide chlorhydrique concentré.

Digitized by Google

Dans cette recherche sommaire, les lavages sont inutiles.

Le mélange des sulfures, traité par la solution de Na^2CO^3 à ébullition, est filtré à chaud :	*Précipité* (noir)		= SnS
	Filtrat refroidi et filtré :	*Précipité* (orange-brun) (Orange pur par dissolution dans Na^2CO^3 bouillant et reprécipitation par acide.)	= Sb^2S^3
		Filtrat traité par HCl conc. = précipité (jaune)	As^2S^3

B. — DÉTERMINATION QUANTITATIVE.

Quoique la méthode ne soit réellement rapide que pour la recherche qualitative, il est peut-être utile de signaler les cas où elle pourrait trouver son application au point de vue quantitatif.

SÉPARATION DE L'ARSENIC D'AVEC L'ANTIMOINE ET L'ÉTAIN, SEULS OU MÉLANGÉS. — La séparation quantitative des trois sulfures par la méthode appliquée à l'essai qualitatif ne donne guère de résultats satisfaisants à cause de la solubilité relative des sulfures dans les solutions alcalines spéciales à chacun d'eux. Ainsi la solution de borax, en dissolvant totalement le sulfure d'arsenic, enlève un peu des sulfures d'antimoine et d'étain lors de la séparation et du lavage. Quand on reprécipite la solution de borax par un acide, on obtient la majeure partie du sulfure arsénieux, alors que les petites quantités de sulfure antimonieux et stanneux dissoutes ne se déposent dans ces conditions qu'après plusieurs heures de repos. En filtrant de suite, on obtient ainsi cette partie du sulfure d'arsenic, à l'état pur. Pour précipiter le restant, il faut traiter par l'acide sulfhydrique le filtrat acidulé. Or à ce moment, les traces d'antimoine et d'étain restées en solution se reprécipitent par entraînement avec le sulfure d'arsenic, alors que, normalement, placées dans les mêmes conditions et en l'absence d'arsenic, elles ne se déposent qu'après repos de quelques heures. Appliquée de cette façon, la méthode n'est donc pas possible.

On peut éviter cette erreur due à l'entraînement d'un peu d'antimoine et d'étain, en tirant parti de l'insolubilité du sulfure arsénieux dans l'acide chlorhydrique concentré. On devra opérer comme suit : précipiter la solution boracique d'arsenic par un léger excès d'acide chlorhy-

Digitized by Google

drique concentré, saturer le mélange par l'acide sulfhydrique, laisser déposer le précipité, décanter sur filtre la liqueur surnageante et additionner le dépôt du même acide concentré, chauffer quelque temps pour redissoudre les traces de sulfures d'antimoine et d'étain qui pourraient persister, recueillir sur filtre le sulfure d'arsenic purifié et le laver à l'acide chlorhydrique concentré, puis de plus en plus dilué.

Ce procédé pourrait s'appliquer quand il s'agirait de séparer quantitativement l'arsenic de l'antimoine et de l'étain, seuls ou mélangés. Si l'un des sulfures de ces deux métaux se trouvait seul, en mélange avec le sulfure d'arsenic, on pourrait même le doser en reprécipitant par l'acide sulfhydrique le filtrat chlorhydrique séparé de l'arsenic, après élimination de l'excès d'acide ; en réunissant le sulfure d'antimoine ou d'étain obtenu par ce traitement à celui laissé sur filtre lors de la filtration de la solution froide d'arsenic dans le borax, on obtiendrait la totalité du sulfure à doser.

Séparation de l'antimoine de l'étain. — Pour séparer quantitativement l'antimoine de l'étain au moyen de la solution de carbonate sodique, l'emploi de ce dissolvant n'est guère possible : il se dissout toujours des traces de sulfure stanneux, qui se reprécipiteront en même temps que le sulfure antimonieux, dès que la solution acidulée sera traitée par l'acide sulfhydrique. De plus, la solubilité de ces deux sulfures dans l'acide chlorhydrique empêche leur séparation par son intermédiaire, comme c'est le cas pour l'arsenic.

Séparation de l'arsenic, de l'antimoine et de l'étain d'avec les sulfures des métaux d'autres groupes. — La dissolution des sulfures d'arsenic, d'antimoine et d'étain dans les solutions alcalines dont il a été question semble pouvoir être utilisée au point de vue quantitatif chaque fois que ces métaux sont amenés à l'état de sulfure et se trouvent en présence de sulfures des métaux d'autres groupes, spécialement du groupe du cadmium. Les métaux dont l'hydrate est soluble dans les alcalis sembleraient devoir faire exception : tel serait le cas pour le *zinc* et le *plomb*. Il y a toutefois des restrictions à faire à ce sujet.

Les sulfures de zinc et de plomb sont, on peut dire, insolubles dans la solution de *borax*. Après action à ébullition sur ces sulfures, ce réactif, après refroidissement et filtration, ne change pas par addition de la solution d'acide tartrique, puis par l'action de l'acide sulfhydrique. Par le sulfure sodique, il ne se produit aucun changement pour le zinc, tandis qu'il se forme une légère coloration brune, à peine perceptible, dans le cas du plomb.

Digitized by Google

Quant à la solution de *carbonate sodique*, l'action est plus énergique. Par le même traitement, on n'obtient rien pour le sulfure de zinc, et une coloration brune assez prononcée pour le plomb, se transformant assez rapidement en un léger précipité noir de sulfure, surtout à chaud.

Contrairement à ce que l'on pourrait supposer, la solution d'*hydrate sodique* à 10 °/₀ n'agit guère plus fort sur ces sulfures que celle de carbonate. Par ébullition de quelques secondes avec ce réactif, il se produit pour le sulfure de zinc une très légère dissolution, reconnaissable dans le filtrat alcalin obtenu après refroidissement du mélange; par addition de sulfure sodique, il se forme un léger trouble blanc, ne s'agglomérant pas ou difficilement par la chaleur. Traité dans les mêmes conditions, le sulfure de plomb se dissout plus; il se produit une coloration brune prononcée qui précipite par le sulfure sodique.

Lorsque l'hydrate sodique est additionné de petites quantités de chlorure sodique ou de chlorure ammonique (ce qui donne dans ce cas NaCl et NH^3), la dissolution des deux sulfures précités est légèrement augmentée, et notamment pour le sulfure de plomb.

Mais si dans la solution d'hydrate sodique, renfermant des traces de sulfure de zinc ou de plomb en dissolution, on dissout du sulfure stanneux, les traces de sulfures étrangers se séparent par repos. C'est ainsi que du sulfure stanneux, mélangé à du sulfure de zinc ou de plomb, pourrait être séparé complètement par dissolution dans l'hydrate sodique bouillant et filtration avant refroidissement complet du mélange, tandis que les autres sulfures restent totalement insolubles. Pour vérifier la chose, il suffit d'ajouter du sulfure sodique fraîchement dissous à la solution alcaline d'étain : il ne s'y forme aucun trouble ni coloration, même par le repos ou la chaleur. La moindre trace de zinc ou de plomb se traduirait dans ce cas par un trouble blanchâtre ou brun de sulfure, s'agglomérant à chaud, car la solution d'étain dans l'alcali en excès n'est pas modifiée par l'addition du sulfure sodique.

Le même phénomène se produit quand on traite à ébullition par la solution de borax (et AmCl) un mélange de sulfure arsénieux et de sulfure de zinc ou de plomb, ainsi que par la solution de carbonate sodique (et AmCl) un mélange de sulfure antimonieux et des mêmes sulfures de zinc ou de plomb. Il en résulte que l'on pourrait séparer l'arsenic et l'antimoine d'avec le zinc ou le plomb, quand ces métaux sont amenés à l'état de sulfure.

Les sulfures des *métaux à hydrate soluble dans l'hydrate sodique* se comportent donc comme on vient de le voir vis-à-vis des solutions alcalines de borax, carbonate sodique et soude caustique, employées dans le procédé. J'ai tenu également à m'assurer de la façon dont se compor-

Digitized by Google

teraient, au contact des mêmes solutions, les sulfures des autres *métaux à hydrate insoluble dans l'hydrate sodique.* J'ai consigné les résultats dans le tableau suivant.

	Sulfures.	$Na^2B^4O^7$ à 2 °/₀ (et AmCl).	Na^2CO^3 à 5 °/₀ (et AmCl).	NaOH à 10 °/₀.
Sulfures des métaux à *hydrate insoluble* dans NaOH en excès.	MnS	Très légèrement soluble.	Insoluble.	Insoluble.
	FeS	Insoluble.	Légèrem^t soluble, solution verte, stable.	Légèrem^t soluble, solution verdâtre, stable.
	NiS	Légèrem^t soluble, solution brune, déposant par repos.	Très légèrement soluble, solution brun clair, stable.	A peine soluble, solution brune, très faible.
	CoS	Très légèrement soluble, solution brune, stable.	Un peu plus soluble, solution plus brune, déposant.	Assez soluble, solution brun foncé, déposant.
	Hg^2S	Insoluble.	Insoluble.	Insoluble.
	Ag^2S	Insoluble.	Insoluble.	Insoluble.
	HgS	Insoluble.	Insoluble.	Insoluble.
	Bi^2S^3	Insoluble.	Légèrem^t soluble, solution brune, déposant.	Insoluble.
	CuS	Insoluble.	Insoluble.	Très légèrement soluble, solution brun très clair, stable.
	CdS	Insoluble.	Insoluble.	Insoluble.
Sulfures des métaux à *hydrate soluble* dans NaOH en excès.	ZnS	Insoluble.	Insoluble.	Très légèrement soluble, solution un peu opalescente,
	PbS	Insoluble.	Légèrem^t soluble, solution brun clair, déposant.	Assez soluble, solution brun foncé, déposant.

Les solutions de borax et de carbonate sodique sont celles indiquées à la suite de la détermination qualitative et sont additionnées de chlo-

Digitized by Google

rure ammonique. Les mêmes solutions exemptes de sel ammonique ont été essayées avec les différents sulfures; l'action est à peu près identique, mais le dépôt se fait plus difficilement et la filtration ne se fait pas toujours limpide. Ainsi, dans le cas du sulfure ferreux, ce dernier parfois devient colloïdal et ne peut se retenir sur filtre qu'en présence de chlorure ammonique. Le sulfure cadmique se comporte de la même façon.

La solution d'hydrate sodique à 10 % s'emploie plus avantageusement telle, sans addition de chlorure sodique. Ce sel provoque même une dissolution un peu plus forte de sulfures qui ne sont que très légèrement solubles ou pas du tout.

Dans ces essais, chaque sulfure a été traité par un excès de réactif, le mélange a été maintenu à l'ébullition pendant quelques secondes (4 à 8), sous agitation, et filtré après refroidissement et repos d'environ une demi-heure. Le filtrat limpide a été additionné d'une solution fraîche de sulfure sodique et abandonné au repos, à froid, pour permettre le dépôt des traces de sulfure qui auraient pu se dissoudre.

Lorsque la filtration se fait à l'ébullition, sans refroidissement préalable, il y a en général une dissolution un peu plus forte des sulfures traités. Enfin, quand le traitement est fait à froid, et non à chaud, la filtration doit être souvent renouvelée et l'action dissolvante est un tant soit peu plus prononcée que si l'on filtre, à froid, la solution qui a été amenée un instant à l'ébullition.

La conclusion de tous ses essais n'a été déduite qu'après un repos de douze heures, après l'addition du sulfure sodique.

En consultant le tableau, on remarque que les sulfures de Mn, Ni, Co sont très légèrement solubles dans la solution de *borax*, que les sulfures de Ni, Co, Bi, Pb sont plus ou moins solubles dans la solution de *carbonate sodique*, ainsi que les sulfures de Ni, Co, Cu, Pb dans celle d'*hydrate sodique*. Mais si dans chacune de ces faibles dissolutions alcalines de sulfure on dissout respectivement du sulfure d'arsenic, d'antimoine ou d'étain, les traces de sulfures étrangers dissoutes se reprécipitent et se déposent par repos. Le sulfure ferreux fait toutefois exception, à moins que le repos ne soit prolongé ou que la dissolution alcaline n'ait été faite en présence d'un peu de H^2S ou de Na^2S. Ces solutions filtrées renfermant l'arsenic, l'antimoine et l'étain restent limpides avec ou sans addition de sulfure sodique, même après repos prolongé.

On pourrait objecter que les traces de sulfures étrangers aux métaux du groupe de l'arsenic sont maintenues en solution par le milieu fortement alcalin et les sulfosels formés. (Dammer, *Handbuch der*

Digitized by Google

anorg. Ch., vol. II, p. 881.) S'il en était ainsi, les sulfures arsénieux et antimonieux, que l'on reprécipite par acidulation, seraient ternis par la présence, même en quantités très faibles, des sulfures étrangers noirs (blancs pour le zinc) qui les accompagneraient. Or il n'en est rien ; lors de l'emploi des solutions de borax et de carbonate sodique, en présence des sulfures des groupes du cadmium et du fer, les sulfures arsénieux et antimonieux ont été obtenus, par reprécipitation au moyen de la solution d'acide tartrique, avec la coloration vive, jaune ou orange qui leur est spéciale. On peut d'ailleurs vérifier l'état de pureté de ces sulfures en comparant leur coloration avec celle des mêmes composés purs.

Cette vérification n'est possible pour le sulfure d'étain que si l'on acidule la solution alcaline, obtenue à ébullition, après conservation à l'air pendant une douzaine d'heures. On obtient ainsi du sulfure jaune (stannique?) au lieu du sulfure brun que donnerait la solution fraîche, et la vérification de l'absence de sulfures étrangers (noirs) peut se faire aisément.

D'après ce qui précède, on pourrait, d'une manière générale, résumer comme suit l'application des solutions alcalines de borax, carbonate sodique et hydrate sodique à la séparation qualitative et quantitative des métaux du groupe de l'arsenic d'avec ceux d'un autre groupe, celui du cadmium notamment. Le sulfure arsénieux ou antimonieux ou stanneux mélangé aux sulfures du groupe du cadmium, est traité par un léger excès de la solution alcaline qui lui sert de dissolvant; on porte à l'ébullition pendant quelques secondes tout en agitant, puis on laisse reposer pendant quelque temps (environ une demi-heure) et l'on soumet à la filtration. Le repos et la filtration peuvent se faire à froid ou à tiède pour la solution arsenicale de borax, mais à chaud, vers 90° C. pour la solution d'antimoine dans le carbonate sodique, et le mieux à tiède, vers 40°, pour la solution stanneuse alcaline, à la rigueur à froid. Par le repos, on permet la séparation et le dépôt des sulfures étrangers dissous en petites quantités, et la filtration se faisant à température aussi basse que possible, on évite ainsi une dissolution un peu plus forte des sulfures étrangers. Le filtrat obtenu doit être limpide et, par acidulation par l'acide tartrique ou les acides chlorhydrique ou acétique dilués, puis saturation par l'acide sulfhydrique, il se reprécipite le sulfure dissous du groupe de l'arsenic.

Afin d'éviter la dissolution à *ébullition* du sulfure arsénieux dans le borax et du sulfure antimonieux dans le carbonate sodique, ainsi que le repos et la filtration *à chaud* de la solution alcaline d'antimoine, on peut avantageusement avoir recours à la solution de soude à 10 % comme dissolvant de ces deux sulfures. Sauf pour l'étain, pour lequel

Digitized by Google

il faut l'ébullition, cette dissolution se fait instantanément *à froid*, et le dépôt des traces de sulfures étrangers, dissoutes dans la soude, se fera le mieux par repos et refroidissement de la solution pendant une demi-heure environ, après avoir été portée à une température proche de l'ébullition. La filtration se fait à froid, après avoir dilué la solution alcaline d'environ un tiers de son volume, afin d'empêcher le filtre de se trouer. Pour l'étain cependant il est préférable d'opérer cette filtration vers 40°, sinon il pourrait, par un repos trop prolongé à froid, se former un léger précipité noir d'étain (ou de sulfure).

L'action dissolvante de l'hydrate sodique sur les sulfures du groupe du cadmium n'étant pas plus forte, même à chaud, que celle des solutions indiquées de borax et de carbonate sodique, on pourrait donc avoir recours à son emploi pour la séparation quantitative des sulfures des métaux du groupe de l'arsenic de ceux du groupe du cadmium. On peut d'ailleurs utiliser la solution d'hydrate sodique pour séparer qualitativement les sulfures de ces deux groupes, en remplacement des sulfures et polysulfures alcalins; dans ce cas, on reprécipite le groupe de l'arsenic par l'action de HCl dilué, puis de H^2S. On évite ainsi la précipitation du soufre.

D'après les observations signalées, et comme j'en émettais tantôt l'hypothèse, on voit que la séparation des sulfures des métaux du groupe de l'arsenic d'avec ceux du groupe du cadmium pourrait se faire, même totalement, par l'emploi direct des solutions alcalines de borax, de carbonate et d'hydrate sodiques. Toutefois, dans ces méthodes exposées au point de vue quantitatif, certaines d'entre elles, même réalisables, ne seraient peut-être ni plus avantageuses ni plus rapides que les procédés le plus généralement employés. Mais il y avait une liaison très étroite entre la séparation qualitative et quantitative, et ayant dû faire des essais nombreux et des recherches délicates pour déterminer la sensibilité et l'exactitude de la détermination qualitative, j'ai été amené, tout en émettant l'hypothèse de séparation quantitative, à signaler les points les plus marquants qui pourraient être de quelque utilité.

Le temps me fait défaut pour établir plus exactement et vérifier ces recherches quantitatives.

Remarque. — Une réaction intéressante consiste dans la réduction des chromates et bichromates alcalins par ébullition avec du sulfure antimonieux mis en suspension dans l'eau, en même temps que ce sulfure se solubilise.

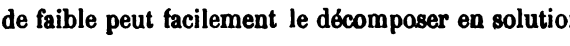
Une autre réaction digne d'intérêt est la transformation du sulfure

Digitized by Google

stanneux brun en un précipité jaune, par l'action de la chaleur en présence d'un léger excès d'acide chlorhydrique dilué. Ce précipité n'est pas un chlorosulfure; il semble renfermer du sulfure stannique dont il donne les réactions. Ces deux réactions doivent être examinées de plus près.

Réactions.

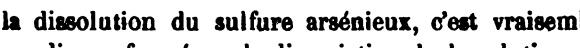
Arsenic. — Le borax ou pyroborate sodique se dissocie en solution aqueuse d'après la formule suivante :



$$Na^2B^4O^7 + aq. \rightleftarrows 2NaOH + 4H^3BO^3.$$

Cette réaction est réversible.

Un acide faible peut facilement le décomposer en solution aqueuse :

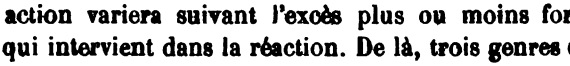


$$Na^2B^4O^7 + CO^2 + 6H^2O = Na^2CO^3 + 4H^3BO^3.$$

Dans la dissolution du sulfure arsénieux, c'est vraisemblablement l'hydrate sodique, formé par la dissociation de la solution aqueuse de borax, qui agit sur ce sulfure.

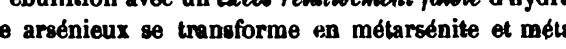
Cette action variera suivant l'excès plus ou moins fort d'hydrate sodique qui intervient dans la réaction. De là, trois genres de réactions seraient possibles.

1. Par ébullition avec un *excès relativement faible* d'hydrate sodique, le sulfure arsénieux se transforme en métarsénite et métasulfarsénite sodiques, solubles dans l'eau :



$$2As^2S^3 + 4NaOH = NaAsO^2 + 3NaAsS^2 + 2H^2O.$$

Si l'on ajoute à cette solution de l'acide (chlorhydrique ou tartrique) jusqu'à réaction acide, l'arsenic se reprécipite sous forme de sulfure sans qu'il se dégage de l'acide sulfhydrique :



$$NaAsO^2 + 3NaAsS^2 + 4HCl = 4NaCl + 2As^2S^3 + 2H^2O.$$

Cette réaction est analogue à celle que donne le sulfure antimonieux (*).

2. Employé en plus grande quantité, le borax, ou mieux l'*excès plus*

(*) Gilkinet, *Traité de chimie pharmaceutique*, 2e édit., p. 142. — Dammer, *Handbuch der anorg. Ch.*, vol. II, p. 183.

Digitized by Google

fort d'hydrate sodique qu'il fournit, agit sur le sulfure arsénieux en donnant du métarsénite et sulfarsénite alcalins, solubles :

$$As^2S^3 + 4NaOH = NaAsO^2 + Na^3AsS^3 + 2H^2O.$$

Ces deux sels sont précipités par un acide, sans dégagement d'acide sulfhydrique :

$$NaAsO^2 + Na^3AsS^3 + 4HCl = 4NaCl + As^2S^3 + 2H^2O.$$

Une petite partie du sulfure reste souvent en solution, la décomposition du sulfarsénite et du métarsénite ne se faisant pas exactement en même temps. Le métarsénite non transformé ne se précipite que par l'action de l'acide sulfhydrique :

$$2NaAsO^2 + 2HCl + 3H^2S = 2NaCl + As^2S^3 + 4H^2O.$$

La précipitation totale de l'arsenic se ferait donc en deux fois; c'est, en effet, ce que l'on observe (*).

3. Les hydrates alcalins en plus grand excès, ainsi que l'ammoniaque et le sesquicarbonate ammonique, dissolvent le sulfure arsénieux avec formation d'arsénite et de sulfarsénite alcalins. Le borax employé en *grand excès* se comportera de même :

$$As^2S^3 + 6NaOH = Na^3AsO^3 + Na^3AsS^3 + 3H^2O.$$

Par addition d'acide en excès à cette solution mixte, le sulfarsénite est d'abord décomposé en sulfure avec dégagement d'acide sulfhydrique :

$$2Na^3AsS^3 + 6HCl = 6NaCl + As^2S^3 + 3H^2S.$$

L'acide sulfhydrique formé agit alors sur l'arsénite et précipite, au moins en majeure partie, l'arsenic sous forme de sulfure :

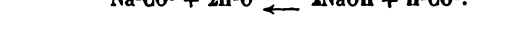
$$2Na^3AsO^3 + 6HCl + 3H^2S = 6NaCl + As^2S^3 + 6H^2O.$$

Les traces d'arsénite non décomposé seront précipitées sous forme de sulfure par un courant d'acide sulfhydrique (**).

(*) Gilkinet, *Traité de chimie pharmaceutique*, 2e édit., p. 129.
(**) L. L. de Koninck, *Traité de chimie analytique*, p 621.

Digitized by Google

Antimoine. — Le carbonate sodique en solution aqueuse peut être plus ou moins dissocié d'après la température et la concentration :



$$Na^2CO^3 + 2H^2O \rightleftarrows 2NaOH + H^2CO^3.$$

Il s'ensuit que les réactions obtenues pour le sulfure d'arsenic peuvent se reproduire quand on traite le sulfure d'antimoine par la solution de carbonate sodique à l'ébullition. Il se forme du métaantimonite et du métasulfantimonite alcalins, de l'antimonite et du sulfantimonite, qui se comportent comme les composés correspondants de l'arsenic (*).

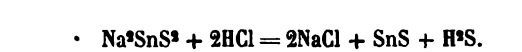
Étain. — Le sulfure stanneux se dissout dans un fort excès d'hydrate sodique (à 10 °/₀) chauffé à ébullition et donne, par analogie à l'arsenic et à l'antimoine, probablement un mélange de stannite et de sulfostannite alcalins :

$$2SnS + 4NaOH = Na^2SnO^2 + Na^2SnS^2 + 2H^2O.$$

Par addition d'un excès d'acide dilué à cette solution stanneuse alcaline, il se précipite du sulfure stanneux brun rougeâtre, qui provient vraisemblablement de la décomposition du sulfostannite sodique. Il y a en même temps dégagement d'acide sulfhydrique :

$$Na^2SnS^2 + 2HCl = 2NaCl + SnS + H^2S.$$

Ce dernier, en présence de l'excès d'acide chlorhydrique, décomposera le stannite en donnant du sulfure stanneux :



$$Na^2SnO^2 + H^2S + 2HCl = 2NaCl + SnS + 2H^2O.$$

Tout comme pour l'arsenic et l'antimoine, la décomposition du stannite ne paraît que partielle, car après filtration du sulfure stanneux formé, la solution a donné par l'acide sulfhydrique un précipité jaune-brun, sale, de sulfure indiquant un mélange de sel stanneux et stannique.

Ces réactions sont possibles, car elles sont comparables à celles que donnent l'arsenic et l'antimoine, placés dans les mêmes conditions.

Le sulfure stanneux obtenu de la solution alcaline d'hydrate sodique par addition d'acide, est brun rougeâtre et stable même à chaud, quand il a été précipité par le mélange d'acide tartrique et de chlorure ammo-

(*) Voir les mêmes auteurs.

Digitized by Google

nique. Par contre, s'il est reprécipité de sa solution alcaline par un léger excès d'acide chlorhydrique dilué (au quart), sa stabilité diminue, et il prend graduellement une coloration brune de plus en plus claire, pour virer finalement au jaune au bout de quelques heures. Cette transformation, lente à température ordinaire, se produit très rapidement à chaud, si l'on amène à commencement d'ébullition, tout en agitant, le mélange où s'est produit le précipité de sulfure stanneux.

Obtenu dans ces conditions, ce précipité est jaune franc et paraît être formé de sulfure stannique, dont il donne les principales réactions; il est soluble dans l'ammoniaque à chaud, dans les sulfures alcalins et est insoluble dans le sesquicarbonate ammonique. L'acide chlorhydrique concentré le dissout et, après dilution, l'acide sulfhydrique reprécipite le même précipité jaune analogue au sulfure stannique.

Ce précipité n'est pas un chlorosulfure, car, après lavage, il ne donne aucun résultat quand on le soumet à la recherche des chlorures.

J'ai trouvé dans la littérature très peu de renseignements à ce sujet; Dammer (*) signale cependant la transformation du chlorure stanneux en stannique par l'action de l'oxygène de l'air sur l'acide chlorhydrique qui se trouve en excès :

$$SnCl^2 + 2HCl + O = SnCl^4 + H^2O.$$

Ne pourrait-on pas s'expliquer par un phénomène analogue la transformation du sulfure stanneux, brun-noir, en sulfure stannique, jaune, c'est-à-dire par l'intervention de l'oxygène de l'air sur l'acide chlorhydrique dilué en léger excès? La réaction totale serait :

$$2SnS + 4HCl + 2O = SnS^2 + SnCl^4 + 2H^2O.$$

La solution débarrassée du sulfure stannique par filtration devrait alors contenir du sel stannique; c'est précisément ce que l'on observe, car par l'action de l'acide sulfhydrique ce filtrat donne un précipité jaune, analogue au sulfure stannique.

Cette réaction intéressante demande vérification et je me propose de l'examiner de plus près.

Si, lors de la dissolution du sulfure stanneux, on employait une quantité trop faible d'hydrate sodique, on obtiendrait un mélange d'hydrate stanneux floconneux, à côté de sels d'étain alcalins solubles :

$$Na^2O + SnS \rightleftarrows Na^2S + SnO.$$

(*) Dammer, *Handbuch der anorg. Ch.*, Suppl., vol. IV, p. 396.

Digitized by Google

Cette réaction est réversible et il s'établit un équilibre. De plus, la dissolution du sulfure stanneux dépend de la température et de la concentration de la solution alcaline (*).

Le sulfure stannique, en se dissolvant dans l'hydrate sodique, donne naissance à du stannate et du sulfostannate sodiques (**) :

$$3\,SnS^2 + 6\,NaOH = 2\,K^2SnS^3 + K^2SnO^3.$$

Ces composés reprécipitent du sulfure stannique par l'action de l'acide chlorhydrique, puis de l'acide sulfhydrique.

Ces réactions sont analogues à celles du sulfure stanneux.

(*) Dammer, *Handbuch der anorg. Ch.*, vol. II, p. 682.
(**) L. L. de Koninck, *Traité de chimie analytique*, p. 599.

Digitized by Google

REVUE DES JOURNAUX

Chimie générale.

Spring, W. (Liége). — **Sur l'origine des nuances vertes des eaux de la nature et sur l'incompatibilité des composés calciques, ferriques et humiques en leur milieu.** (*Recueil trav. chim. Pays-Bas et Belgique*, 1906, 25, 32-39.)

Les conclusions de ce mémoire sont les suivantes : Les composés calciques des eaux naturelles n'ont pas de couleur propre et ne sont pas cause de la couleur verte observée le plus souvent dans les eaux calcareuses, même limpides en apparence. La couleur verte que l'on constate après l'élimination des matières colorées qui se trouvaient dans l'eau est la conséquence de la diffraction de la lumière par les particules invisibles que l'eau renferme encore et dont on peut démontrer la présence par un rayon lumineux intense.

Les composés calciques exercent une action puissante d'élimination sur les composés ferriques contenus dans l'eau. Conjointement avec ces derniers, ils provoquent également l'élimination des matières humiques qui altèrent si facilement la couleur propre de l'eau, et loin d'être des agents d'altération, ils sont au contraire les plus grands protecteurs du bleu de l'eau.

Si toutes les eaux calcareuses de la nature ne sont pas bleues, c'est qu'il se produit chez un certain nombre d'entre elles un état d'équilibre stationnaire entre l'action purifiante de leurs composés calciques et l'afflux perpétuel des matières humiques et ferriques, qui auraient chacune pour résultat de faire disparaître la couleur bleue sous l'épaisseur de leur teinte brune. La nuance bleue plus ou moins verdâtre des eaux plus pures peut renseigner sur le point où se trouve fixé l'état d'équilibre entre les agents antagonistes. A. J. J. V.

Chimie organique.

Daels, F. V. — **Étude sur la réduction de l'isodypnopinacoline α.** (*Bull. Classe sciences Acad. Belg.*, 1905, 585-601.)

La réduction de l'isodypnopinacoline α par le zinkstaub et l'acide acétique donne

Digitized by Google

trois isomères : l'un fondant à 184°, le deuxième à 178° et le troisième, très peu abondant, à 156°. La potasse diluée, en agissant sur le premier, donne un nouvel isomère fondant à 162°. Ces divers produits, de formule brute $C_{32}H_{28}O$, se comportent comme des alcools.

La formation du quatrième isomère, sous l'influence des bases, explique pourquoi, dans l'action de l'amalgame de sodium en présence de l'alcool, les rendements sont faibles.

La déshydratation des deux produits fondant à 184° et 178° donne un hydrocarbure $C_{32}H_{26}$ qui ne se laisse pas hydrogéner plus avant et qui distille sans décomposition. A. J. J. V.

Chimie inorganique.

Vandevelde, A. J. J. (Gand), et Wasteels, C. E. (Gand). — **Recherches sur la substitution metallique** (3e communication). (*Bull. Classe sciences Acad. Belg.*, 1905, 461-512.)

Étude de l'action des non-électrolytes, des électrolytes neutres et des électrolytes acides sur la vitesse de substitution du cuivre par le zinc dans le sulfate de cuivre.

Le saccharose, de même que l'alcool, diminue la vitesse de réaction, au moins au début de la réaction, et cette vitesse décroît à mesure que la concentration augmente. A mesure que le cuivre se précipite, on constate que l'attaque du cuivre se produit d'une manière analogue à celle que l'on observe au début de la substitution, tandis que pour l'alcool aux concentrations les plus faibles, la diminution de poids du zinc est plus rapide que dans le cas de la simple solution aqueuse. Le saccharose diminue le coefficient de conductibilité de la solution ainsi que le coefficient de diffusibilité; dans le cas de l'alcool, il faut faire entrer en ligne de compte la production du sulfate basique du zinc pour expliquer l'augmentation notable de l'attaque du métal.

L'influence des électrolytes neutres étudiés, sulfate de sodium, sulfate de magnésium, sulfate de zinc et chlorure de sodium, se manifeste par une augmentation de la vitesse initiale de réaction pour toutes les concentrations employées; cette augmentation de vitesse n'est toutefois pas porportionnelle à la concentration du sel; on trouve une concentration optimale qui n'est ni minimale ni maximale, pour laquelle la vitesse atteint un maximum. Les déplacements du maximum de la perte de zinc dans les diverses concentrations et l'absence de rapport entre la vitesse et la concentration semblent montrer que la conductibilité électrique n'exerce pas d'action directe sur l'attaque du zinc en présence des différents sels étudiés. Le sel basique de zinc qui accompagne le cuivre précipité a les formules suivantes à mesure qu'avance la réaction : ZnO, $2ZnO + ZnSO_4$, $ZnO + ZnSO_4$; pour la solution

Digitized by Google

pure de sulfate de cuivre, le sel basique a déjà au bout de la première heure la formule $2ZnO + ZnSO_4$.

La vitesse initiale augmente rapidement sous l'influence de la concentration de l'acide; à la seizième heure, l'influence de l'acide se traduit nettement par une augmentation régulière de l'attaque du zinc, la perte de zinc croissant à peu près proportionnellement à la concentration de l'acide. La présence de l'acide sulfurique aux concentrations employées ne s'oppose pas à la formation du sulfate basique de zinc; dès le début de la réaction, on peut retrouver du zinc dans le précipité qui se dépose; la quantité de métal que l'on trouve dans le précipité n'est pas en rapport avec la concentration des solutions; seule la précipitation du cuivre est proportionnelle à la concentration de l'acide.

La production d'un sel basique aux dépens du métal substituant, qui diminue la concentration des ions en dissolution, complique le phénomène de la substitution et modifie les conditions de l'équilibre entre les substances réagissantes aux différents stades de la réaction. A. J. J. V.

Chimie alimentaire.

Gedoelst, L. (Cureghem). — **Des toxines tuberculeuses dans le lait.** (*Revue générale du lait,* 1905, 5, 81-85.)

L'émission de toxines par les glandes dans les infections microbiennes est un fait bien établi; jusqu'à présent on a peu étudié la question de savoir si le lait de vaches tuberculeuses renferme les toxines des bacilles de Koch. Michelazzi a constaté que des cobayes nourris avec le lait d'animaux tuberculeux succombent tous après un laps de temps variant de dix à quatre-vingt-quinze jours, en accusant une perte moyenne de poids de 39.3 % de leur poids primitif.

L'auteur a fait une nouvelle série d'expériences avec le lait d'une vache tuberculeuse administré à six cobayes adultes. En général, les bêtes ont augmenté de poids et pas une seule n'a succombé. On peut donc formuler les conclusions suivantes : La consommation du lait provenant de bêtes tuberculeuses ne semble donner lieu à aucun effet désavantageux pour le consommateur; l'ingestion de tuberculine brute, même à dose considérable, ne s'accompagne d'aucune action toxique sur l'organisme. A. J. J. V.

Chimie agricole.

Huyge, C (Gembloux). — **Étude comparative des différents procédés d'appréciation de la valeur du lait à la ferme.** (*Bull. Agriculture,* 1905, 21, 1096-1110.)

Dosage rapide de la graisse. La sûreté d'exécution et la rapidité des dosages

Digitized by Google

plaident en faveur du procédé Gerber, au besoin sans emploi de la turbine. Plus le lait est riche en graisse, plus il donne de crème; mais la quantité de crème n'est pas mathématiquement proportionnelle à la quantité de beurre contenue dans le lait; dans les essais au crémomètre, la température et la durée sont les facteurs qui influent surtout sur la valeur des résultats, et il est difficile de faire usage de facteurs de correction.

L'écrémage spontané, tout en ne permettant pas de fixer d'une manière absolue la teneur en beurre des laits, permet de faire un classement d'après la richesse en beurre, ce qui est pour le fermier un point important dans le choix des bêtes productrices de lait pour la préparation du beurre. A. J. J. V.

Chimie physiologique.

Micheels, H. (Liége), et De Heen, P. (Liége). — **Note au sujet de l'action des sels d'aluminium sur la germination.** (*Bull. Classe sciences Acad. Belg.*, 1905, 520-523.)

Les auteurs ont recherché si la présence d'un composé d'aluminium insoluble favorise la germination; ils ont constaté que des plantules de froment pèsent 0gr1425 en moyenne au bout d'un mois en présence d'alumine, tandis que les témoins n'accusent qu'un poids moyen de 0gr1240. Des essais antérieurs ont démontré la toxicité du chlorure d'aluminium, qui est soluble; dans un autre essai, les auteurs ont réuni trois cristallisoirs contenant la même solution, traversée par un courant donné par trois éléments Daniell, qu'amènent des électrodes en aluminium. L'un des cristallisoirs renferme une solution nutritive, le deuxième la même solution additionnée de kaolin, le troisième la solution nutritive non filtrée; c'est dans le deuxième cristallisoir que le poids moyen des plantules a été trouvé le plus élevé.

Toute particule atteignant une certaine limite de petitesse voit son équilibre ionique compromis; l'orientation des ions détermine des phénomènes électriques; l'action de ces particules colloïdales sur les organismes, et due à ces actions, est d'autant plus intense que ces particules sont plus petites.

A. J. J. V.

Digitized by Google

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE

DE BELGIQUE

Vingtième année. — Nos 3 et 4. — Mars et avril 1906.

COMITÉ CENTRAL.

Extraits du procès-verbal de la séance du 7 février 1906.

Présents : MM. Van Laer, président, Crismer, Duyk, Gillet, J. Graftiau, Lejeune, Lonay, Lucion, Ch. Masson, Puttemans, Vandevelde et J. Wauters, secrétaire général.

Excusés : MM. A. Herlant et Hoton.

*
* *

Le Comité complète comme suit son bureau :

Vice-présidents : MM. Puttemans et J. Graftiau ;

Trésorier : M. Ch. Masson ;

Secrétaire adjoint : M. R. Lucion.

*
* *

Sont admis membres effectifs :

A. — *Pour la Section de Bruxelles.*

M. **Lambrechts**, pharmacien, rue Treurenberg, à Bruxelles, présenté par MM. Connerade et J. Wauters.

M. **Wuyts**, docteur en sciences, chargé de cours à l'Université libre, 18, rue Charles Martel, à Bruxelles, présenté par MM. Crismer et J. Wauters.

B. — *Pour la Section de Gand.*

M. **Huwaert**, ingénieur à la station de recherches maritimes, square Stéphanie, 17, à Ostende, présenté par MM. Van Laer et J. Wauters.

C. — *Pour la Section de Liége.*

M. **Wirth**, directeur du conditionnement public de Dison, avenue Léopold II, à Verviers, présenté par MM. Gillet et Grosjean.

Digitized by Google

D. — *Pour la Section de Louvain.*

M. de Ridder, industriel, à Louvain, présenté par MM. Graftiau et J. Wauters.

E. — *Pour la Section de Mons.*

M. Richoux, Paul, ingénieur, professeur à l'École des mines du Hainaut, 55, rue de la Chaussée, à Mons, présenté par MM. Van Laer et J. Wauters.

*
* *

M. Derveau, pharmacien à l'hôpital militaire de Mons, membre associé, est, sur sa demande, admis membre effectif.

*
* *

Le Comité vote ensuite le budget pour les sections et décide qu'une somme de 600 francs sera mise à la disposition du Comité de rédaction pour rémunérer les travaux des collaborateurs relatifs au résumé des ouvrages publiés par les Belges, tant en Belgique qu'à l'étranger, et aux revues périodiques des travaux étrangers sur les différentes branches de la chimie.

Le Secrétaire général,
J. Wauters.

COMITÉ CENTRAL.

Extraits du procès-verbal de la séance du 7 mars 1906.

Présents : MM. Van Laer, président, Crismer, Graftiau, Hoton, Lejeune, Lucion, Ch. Masson, Puttemans, Vandevelde et J. Wauters, secrétaire général.

Excusés : MM. Herlant et Schoofs.

*
* *

Sont admis membres effectifs de la Société :

M. Mourgues (**Dr Luis**), chimiste, professeur à l'Université et à l'École des ingénieurs, à Valparaiso (Chili), présenté par MM. Ferreira da Silva et J. Wauters.

M Servat, François, professeur de chimie à la Faculté de médecine et de pharmacie de l'Université et directeur général du laboratoire de l'administration de l'impôt sur l'alcool, à Valparaiso (Chili), présenté par MM. Ferreira da Silva et J. Wauters.

Digitized by Google

A. — *Pour la Section d'Anvers.*

M. **Degens, Henri,** chimiste à la fabrique de bougies de Roubaix, rue Moutens, 81, à Borgerhout, Anvers, présenté par MM. J. Wauters et A. Robert.

B. — *Pour la Section de Bruxelles.*

M. **Chavanne, G.,** chargé de cours à l'Université libre, 49, rue de Livourne, à Bruxelles, présenté par MM. Crismer et J. Wauters.

M. **Gay, Maurice,** chimiste, à Taintegnies lez-Tournai, présenté par MM. Lejeune et Meurice.

M. **Quinet, Maurice,** étudiant, rue de Turin, 5, à Bruxelles, présenté par MM. Lejeune et Meurice.

M. **Stal, Gaston,** chimiste, 37, rue de l'Alliance, à Bruxelles, présenté par MM. Lejeune et Meurice.

C. — *Pour la Section de Charleroi.*

M. **Bernus, Simon,** chimiste, 61, rue Léon Bernus, à Charleroi, présenté par MM. Lejeune et Meurice.

D. — *Pour la Section de Gand.*

M. **Grillaert, Léon,** chimiste, 4, rue de la Liberté, à Alost, présenté par MM. Lejeune et Meurice.

E. — *Pour la Section de Liége.*

M. **Nepper, Fernand,** ingénieur à la Fabrique nationale d'armes de guerre, rue Lairesse, 89, à Liége, présenté par MM. de Koninck et Hairs.

* * *

Est admis membre associé pour la Section de Bruxelles :

M. **Ernult, Fernand,** étudiant à l'École de pharmacie, rue des Finances, à Bruxelles, présenté par MM. Van Engelen et Connerade.

* * *

Mlle **Dalebroux, Renée,** docteur en sciences chimiques, rue de la Braie, à Bruxelles,

Et M. **Kokkelkoren,** pharmacien, 1, chaussée de Boendael, à Bruxelles,

membres associés, sont, sur leur demande, admis membres effectifs.

Digitized by Google

Sont nommés membres du Comité de rédaction : MM. Crismer, Dony, Lucion, Ch. Masson, Van Engelen, Van Laer et J. Wauters.

***

Le Comité a reçu avis qu'une médaille d'or lui a été décernée, en collectivité avec d'autres institutions scientifiques belges, aux Expositions internationales de Liége et de Saint-Louis.

***

Il a désigné comme délégués de la Société chimique au Congrès de Rome : MM. Van Laer, Masson et Vandevelde.

Le Secrétaire général,
J. Wauters.

ASSEMBLÉE GÉNÉRALE DU 28 JANVIER 1906.

La séance est ouverte à 2 1/2 heures, sous la présidence de M. L. **Crismer**, président.

Présents : Mlle J. Van Duuren, MM. Boët, Catala, Connerade, Cosyns, Duyk, J. Ghysen, J. Graftiau, Hubin, Jacobsen, E. Ledoux, Lejeune, Lucion, Ch. Masson, Pauwels, Puttemans, A. Robert, F. Sachs, A. Schoonjans, A. Vandevelde, H. Van Laer et J. Wauters, secrétaire général.

MM. Bardin, de Koninck, Hairs, Hoton, Lonay, J. Raymond, Ruelle, F. Schoofs et Vekemans font excuser leur absence.

I. — Rapport sur les travaux et la situation de la Société.

M. le Président **Léon Crismer** expose le bilan de l'année écoulée.

En janvier 1905, la Société comptait 507 membres, dont 475 effectifs et 32 associés. 38 membres nouveaux, dont 27 effectifs et 11 associés, ont été reçus pendant l'année. 2 associés sont devenus effectifs.

18 membres, dont 16 effectifs et 2 associés, ont donné leur démission; 7 membres effectifs et 3 associés ont quitté le pays; 13 membres ont été rayés; 6 sont décédés. De sorte qu'en janvier 1906, la Société comptait 501 membres, dont 464 effectifs et 37 associés.

M. le Président exprime ses vifs regrets, en évoquant le souvenir des

Digitized by Google

chers confrères disparus; en réitérant à leur famille ses sentiments de condoléance, il interrompt un instant la séance en signe de deuil.

Les membres décédés sont :

MM. Durin, chimiste à Paris, membre correspondant.
Gregoir, chimiste à Tongres.
Lheureux, ingénieur agricole à Pâturages.
Spinette, pharmacien à Bruxelles.
Tabary, ingénieur à Rumelange.
Van de Putte, chimiste à Assche.
Mosselman, professeur à l'École de médecine vétérinaire à Bruxelles.

Il rappelle la belle excursion à laquelle les membres de la Société ont pris part, à Morlanwelz; la visite des Usines de Baume et Marpent, dirigées par M. Léon Moyaux, comprenant l'intéressante installation d'appareils pour la production de gaz pauvre au moyen de déchets de bois, gaz qui est utilisé pour la production de la force motrice, et la fabrique de wagons de chemins de fer; puis la visite des Écoles industrielle et professionnelle de Morlanwelz, sous la direction de M. Godaux, et, pour compléter cette journée bien remplie, la visite des installations extérieures d'un charbonnage.

M. le Président remercie encore bien chaleureusement M. le directeur L. Moyaux et M. Godaux, auxquels les membres de la Société sont redevables de l'instructive et intéressante journée passée à Morlanwelz.

Un groupe de membres a exprimé le vœu de descendre dans une fosse de charbonnage; le nécessaire sera fait pour satisfaire leur désir.

L'événement important de l'année a été le Congrès de chimie et de pharmacie de Liége, organisé par l'Association pharmaceutique de Liége et par notre Société.

Il a réuni 545 adhérents, dont 110 adhérents étrangers. Nos collègues liégeois, élargissant le cadre tracé primitivement au Congrès, qui devait être national, l'ont rendu international, en invitant de nombreux étrangers; nous n'avons eu qu'à nous féliciter de leur initiative, car le Congrès a été animé et de nombreuses communications y ont été présentées.

La veille du Congrès, la Société chimique avait tenu à souhaiter la bienvenue aux congressistes. Le lendemain, l'Association pharmaceutique de Liége, présidée par M. Delaute, réunissait les congressistes dans les luxueux salons de l'*Hôtel Continental;* la réception par nos collègues fut pleine d'entrain et de cordialité et nous en avons tous emporté un souvenir reconnaissant.

A l'ouverture du Congrès, deux de nos membres d'honneur, MM. les professeurs L. Henry, de Louvain, et W. Spring, de Liége, ont été proclamés Présidents d'honneur.

Digitized by Google

La belle conférence que nous a donnée M. W. Spring, dans le vaste auditoire de son Institut de chimie, qui n'avait pu, toutefois, abriter tous les auditeurs, a eu un succès éclatant et bien mérité. En nous exposant ses savantes recherches sur « l'intervention de la lumière comme détective des réactions chimiques », l'éminent conférencier avait tenu à souligner chaque phrase, chaque fait avancé, d'une expérience démonstrative; nous devons remercier M. W. Spring, non seulement pour l'admirable conférence qu'il a faite au Congrès, mais encore pour le grand labeur qu'il a bien voulu s'imposer en vue de l'illustrer par de si nombreuses démonstrations.

La réussite du Congrès est due pour beaucoup au zèle de son président, M. le professeur A. Gilkinet, de M. Raymond, secrétaire, et d'un des membres du Comité, M. le professeur A. Jorissen, à qui notre Société se fait un agréable devoir de renouveler ses sincères remerciements. Nos remerciements doivent aller aussi à notre confrère, M. le professeur Gillet, et au Comité de la Section de Liége, à qui revient tout le mérite de l'organisation de la soirée à laquelle nous avions convié nos collègues du Congrès.

Cette année, au printemps, se tiendra à Rome le Congrès de chimie appliquée. A la demande de M. le professeur Paterno, président de ce Congrès, le Président de la Société chimique a constitué un Comité d'organisation, chargé de s'occuper de la participation de la Belgique à ce Congrès.

De commun accord avec le Comité central de notre Société, il a convoqué à une réunion des délégués de toutes les sociétés belges qui s'occupent de chimie, à quelque titre que ce soit, et cette réunion a procédé à l'élection du Comité définitif, de son président, de ses vice-présidents et de son secrétaire.

Il est à espérer que le Congrès de Rome réunira de nombreux adhérents et que, marchant sur les traces du Congrès de Berlin, il assurera davantage encore la fusion de la chimie appliquée avec la chimie pure.

Des circonstances regrettables, mais que l'Exposition de Milan a rendues inévitables, ont amené nos collègues italiens à modifier la date d'ouverture du Congrès et à la reporter au 26 avril. Il est à craindre que les chimistes attachés à l'enseignement, en Belgique et à l'étranger, n'éprouvent de grandes difficultés à se rendre à Rome, à cause de la discordance existant entre la date du Congrès et celle de leurs vacances.

La Société chimique de Belgique peut maintenant évoluer et prospérer sans entraves. Elle peut refléter, dans son *Bulletin*, l'état de la chimie en Belgique; elle peut et elle devrait réunir dans son *Bulletin* tout ce qui se fait en Belgique dans le domaine des sciences chimiques. A côté des travaux originaux qu'elle publie, il serait désirable qu'elle

Digitized by Google

publiât des résumés aussi complets que possible des notes et des mémoires parus dans d'autres périodiques belges, soit que ces résumés fussent rédigés par les auteurs des mémoires eux-mêmes, soit qu'ils fussent confiés à des membres actifs de la Société ou du Comité de rédaction. Notre *Bulletin* aurait tout à gagner, vis-à-vis de la Belgique et vis-à-vis de l'étranger, à se transformer en un vrai recueil des travaux chimiques belges; il est à espérer que de cette manière la Société deviendra une vraie famille de tous les chimistes belges.

II. — Rapport sur les travaux des Sections.

M. le **Secrétaire général** donne lecture du rapport suivant :

MESSIEURS,

Le rapport que je dois présenter à l'Assemblée générale sur les travaux des Sections pendant l'année qui vient de s'écouler sera malheureusement plus court que d'ordinaire.

En effet, si l'année passée je signalais que les SECTIONS DE GEMBLOUX ET DE LOUVAIN ne s'étaient réunies qu'une seule fois pendant l'année 1904, je dois, après avoir fait remarquer que ces deux Sections n'ont également tenu qu'une séance en 1905, constater que la SECTION DE CHARLEROI, si active naguère, semble s'être engourdie : elle n'a tenu que deux séances cette année.

Ces Sections comptent actuellement, celle de Charleroi 38 membres, celle de Gembloux 21 et celle de Louvain 18.

Espérons encore qu'elles sortiront bientôt de leur léthargie.

La SECTION D'ANVERS, composée de 30 membres, a, d'après le rapport qui m'est adressé par le secrétaire, tenu plusieurs séances, dans lesquelles divers travaux ont été développés; nous ne pouvons que regrétter qu'aucune communication ne nous ait été faite de la part de cette Section et qu'aucun de ses travaux n'ait, en conséquence, pu être inséré au *Bulletin*.

La SECTION DE BRUXELLES, comprenant actuellement 173 membres, a tenu neuf séances, au cours desquelles M. Lucion a fait une communication sur l'*Emploi du lysol comme matière éclairante;* M. Dony a exposé les progrès réalisés au cours des deux dernières années dans l'*Analyse électrolytique,* ainsi que ses nouvelles recherches sur la *Radio-activité du peroxyde d'hydrogène.*

M. Delhaize a étudié les *Alcoolates de magnésium;* M. Wauters a continué l'exposé de ses constatations relatives à la *Recherche du beurre de*

Digitized by Google

coco dans le beurre de vache et a signalé une *Nouvelle falsification de cet aliment;* M. Drosten a présenté un nouvel appareil de projection : l'*Épidiascope de Zeiss.*

M. Crismer a entretenu la Section de quelques faits nouveaux relatifs à la *Température critique de dissolution.*

M. Van Laer a présenté un travail sur la *Catalyse diastasique de l'eau oxygénée*, et M. Timmermans, une note sur les *Dissolutions non aqueuses.*

MM. Crismer, Cosyns, Lucion et Puttemans ont, au cours des séances, signalé divers faits ou appareils nouveaux.

En outre, M. Masson a fait une causerie sur un voyage qu'il a effectué dans la *Haute-Engadine* et le *Tyrol.*

La Section de Gand, composée de 46 membres, a tenu quatre séances. M. Vandevelde a parlé à ces diverses réunions des *Variations de vitesse de la substitution métallique,* de l'*Influence de quelques enzymes sur la coagulation du lait* et de quelques *Applications nouvelles de l'hémolyse à la détermination de la toxicité.*

M. Peniakoff, continuant les études exposées par lui dans une séance de l'année dernière, a fait une communication sur l'*Épuration des eaux industrielles.* M. Nyssens a fait connaître un *Nouveau dispositif de filtration rapide pour l'analyse des betteraves* et un *Nouveau broyeur utilisable dans l'analyse des superphosphates.*

La Section a mis à son ordre du jour l'Analyse des eaux alimentaires; cette discussion, qui n'est pas terminée, a pour but de fixer des conclusions pour l'analyse d'une eau de la ville de Gand.

La Section de Liége s'est réunie neuf fois au cours de l'année 1905.

Dans la première réunion de l'année, M. Gillet a fait un exposé fort complet de l'état actuel de nos connaissances sur les *Matières albuminoïdiques.* Il a insisté tout spécialement sur les beaux travaux de Kossel et d'E. Fischer, qui jettent de plus en plus la lumière sur une question tout récemment encore bien obscure.

M. Gillet a mis la Section au courant des sujets traités au *Congrès de radiologie et d'ionisation,* en communiquant, avec de nombreux commentaires, un rapport de M. le Prof^r Lorent, de Verviers.

Enfin, le dévoué Président de la Section a fait, presque à chacune des réunions, une instructive revue des travaux les plus récents.

M. de Koninck a exposé également, à différentes reprises, les dernières innovations en fait d'appareils de laboratoire, ainsi que de nombreux travaux se rattachant plus particulièrement à la chimie analytique.

Il a parlé aussi, avec expériences à l'appui, d'un procédé de *Dosage*

Digitized by Google

colorimétrique du bismuth assez peu connu malgré ses avantages : c'est celui que M. T.-C. Cloud a imaginé, en mettant à profit le changement de coloration de l'iodure de plomb précipité en présence de traces de bismuth.

Le mois suivant, M. de Koninck a fait part de ses recherches sur le degré de sensibilité de la *Recherche du strontium par le sulfate ammonique* et sur les précautions qu'il convient d'observer pour arriver à une précipitation aussi complète que possible.

Le résumé, fort bien fait, que, dans la séance de février, M. Schoofs a présenté d'un important travail de Darapsky sur la *Déferrification des eaux*, a eu surtout l'avantage de servir de point de départ à une intéressante discussion sur la question essentielle des eaux destinées à l'alimentation.

L'étude de la *Catalyse* a fourni à M. Legrand la matière d'une causerie fort intéressante sur des phénomènes dont la définition est encore malaisée, bien que leurs applications dans l'industrie chimique deviennent de plus en plus nombreuses.

M. Laoureux a présenté deux appareils de création récente : le *Pyromètre optique de Wanner* et le *Manomètre différentiel de François*.

M. Jacobsen a fait une causerie sur la *Composition chimique et les propriétés du caoutchouc*.

M. Palmer a communiqué les résultats d'un travail considérable sur l'*Épilage*. L'auteur a isolé et étudié une bactérie à laquelle il semble qu'on doive attribuer un rôle utile dans cette opération industrielle.

M. Materne a décrit la méthode, basée sur l'emploi de certains dissolvants, qu'il utilise pour la *Séparation qualitative*, tout au moins, *des éléments du groupe de l'arsenic*.

Enfin, l'année a été clôturée par M. Lorent, professeur à l'École des textiles de Verviers, qui, dans une conférence d'une grande érudition et qui a été vivement applaudie, a exposé, sans leur ménager toutefois à l'occasion certaines critiques, les travaux si remarquables du Dr G. Le Bon sur l'*Évolution de la matière*.

La Section comprend actuellement 94 membres.

La Section de Mons s'est réunie trois fois.

M. Balant l'a entretenue de la question de la *Consommation du gaz servant à l'industrie dans la ville de Mons* et M. Goblet a donné une conférence sur l'*Étude chimique des foins et fourrages du bassin de Mons*, dans laquelle il a présenté les résultats de ses essais.

Huit étudiants de l'École des mines de Mons se sont fait inscrire comme membres associés. Espérons qu'ils apporteront à la Section le concours de leur activité et que l'exemple donné par cette Section sera suivi par d'autres.

Digitized by Google

III. — Compte rendu financier.

M. Ch. Masson, trésorier, donne connaissance de la situation financière au 31 décembre 1905 :

a) *Recettes.*

Encaisse de l'année précédente	fr.	537 29
Abonnements au *Bulletin*		164 50
Produit des annonces		71 »
Vente d'années antérieures et de numéros du *Bulletin*		29 50
Cotisations des membres		4,144 »
Intérêt de l'argent déposé		128 »
Total des recettes	fr.	5,074 29

b) *Dépenses.*

Frais d'impression et d'envoi du *Bulletin*	fr.	2,731 12
Frais d'impression des annonces		60 75
Frais d'impression de cartes, circulaires, etc.		101 75
Frais de correspondance :		
a) Pour le *Bulletin*		24 61
b) Pour l'administration		84 64
c) Pour le recouvrement des quittances		107 48
Indemnité de l'employé		500 »
Service des locaux et étrennes		55 »
Sommes allouées aux Sections		200 »
Abonnements et souscriptions aux congrès		163 20
Frais d'organisation d'excursions et banquets		26 »
Congrès de Liége		451 90
Total des dépenses	fr.	4,506 45
BALANCE. Solde en caisse		567 84
	Fr.	5.074 29

c) *Avoir de la Société.*

Encaisse	fr.	567 84

6 obligations de la ville de Liége (1897).
10 — — d'Anvers (1887).
7 — — de Gand (1896).
5 — — de Bruxelles (1886).
34 — Bruxelles-Maritime.
Une bibliothèque, des chaises, un rayon (pour mémoire).

Les comptes ont été approuvés par **M. Ghysen**, commissaire vérificateur. Ils sont adoptés par l'Assemblée.

Digitized by Google

IV. — Proclamation des récompenses accordées aux auteurs des meilleurs mémoires insérés dans le « Bulletin » pendant l'année 1905.

Le Comité de rédaction rappelle que parmi les collaborateurs du *Bulletin* pour l'année 1905 figurent plusieurs confrères auxquels il a, les années précédentes, décerné des médailles en remerciement de leur collaboration. Ce sont MM. de Koninck, Dony, Graftiau, Gillet, Hassreiuter et Nihoul.

Il a décidé de remettre cette année une médaille d'étain à M. Chabot pour son étude sur le *Pouvoir ferment des levures de boulangerie*, et à M. Peniakoff pour sa note sur l'*Épuration des eaux industrielles;* il a attribué une médaille d'argent à M. Lecrenier pour ses très intéressants travaux relatifs à l'industrie et à l'analyse du verre.

Il tient, en terminant, à remercier MM. de Koninck, L. Herlant, Jacobsen et Vandevelde, qui lui ont prêté leur collaboration pour la rédaction de la *Revue* et des *Sommaires des journaux*.

V. — Notification du résultat des élections dans les Sections.

M. le **Secrétaire** fait connaître que les Sections ont désigné comme délégués et délégués suppléants au Comité central pour l'année 1905 :

Anvers : MM. L. Hoton et Vekemans.
Bruxelles : MM. Ch. Puttemans et V. Mainsbrecq.
Charleroi : MM. Lejeune et Hanappe.
Gand : MM. E. Morimont et Hemelsoet.
Gembloux : MM. Ch. Masson et Cézar.
Liége : MM. C. Schoofs et Waleffe.
Louvain : MM. Dewalque et Hardy.
Mons : MM. Molhant et Goblet.

VI. — Election du Président et du Secrétaire général.

M. **Crismer** rappelle que l'année dernière la Société a estimé qu'il était utile qu'étant vice-président du Congrès de chimie et de pharmacie de Liége, il fût en même temps président de la Société; il a accepté, mais pour une année seulement; son mandat est expiré et il propose à l'Assemblée de nommer M. Van Laer Président de la Société.

Digitized by Google

Il est passé au vote.

M. Van Laer est nommé *président* et **M. Wauters**, *secrétaire général* de la Société.

M. Van Laer remercie l'Assemblée de l'honneur qu'elle veut bien lui faire en lui confiant la présidence.

Il remercie vivement M. Crismer des services qu'il a rendus à la Société.

VII. — Nomination de huit membres du Comité central.

Sont nommés membres du Comité central :

MM. **L. Crismer**, **M. Duyk**, **C. Gillet**, **J. Graftiau**, **A. Herlant**, **R. Lucion**, **Ch. Masson** et **A. J. J. Vandevelde**.

VIII. — Nomination de deux Commissaires vérificateurs des comptes.

MM. **Bardin** et **Ghysen** sont maintenus dans ces fonctions.

IX. — Choix de la ville où se tiendra la réunion générale de 1906.

M. Van Laer prend la présidence de l'Assemblée.

Il propose que la réunion ait lieu cette année à Mons; la Section, par l'organe de son président, nous a fait connaître qu'elle acceptait cette mission.

La proposition est adoptée.

X. — Vœu à émettre concernant les Congrès de chimie appliquée.

M. Wauters rappelle qu'à des assemblées générales antérieures, il a déjà signalé qu'il serait fort utile que les chimistes du monde entier fussent rapidement mis au courant des décisions prises dans les congrès de chimie appliquée et des questions mises à l'étude pour les congrès futurs.

La publication des comptes rendus des congrès est devenue un travail considérable qui demande beaucoup de temps; aussi ne parviennent-ils aux souscripteurs que fort longtemps après la clôture des sessions;

Digitized by Google

nous connaissons seulement alors exactement les vœux émis et les décisions prises; ne pourrait-on les publier tout de suite et les envoyer aux adhérents sans attendre la publication complète du compte rendu?

Les congrès ont en outre l'habitude de renvoyer au congrès futur un certain nombre de questions qui n'ont pas reçu de solution; ces questions sont ou bien transmises pour étude à l'une des commissions qui fonctionnent régulièrement : Commission internationale des analyses, Commission internationale pour l'unification des méthodes d'analyse des denrées alimentaires, des produits de la sucrerie, etc., ou bien elles sont simplement renvoyées au prochain congrès.

Ces décisions ne sont connues également que lors de la publication du compte rendu, et cependant il serait nécessaire, pour que les discussions soient fructueuses, que le monde scientifique fût averti des questions mises à l'étude, longtemps avant l'ouverture du congrès.

Les souscripteurs au congrès devraient recevoir quelque temps après la clôture de celui-ci un relevé de ces questions, afin qu'ils pussent les étudier à l'aise. Les sociétés chimiques du monde entier devraient recevoir la même communication, afin qu'elles pussent la mettre à l'ordre du jour de leurs séances, la discuter et en faire l'objet de communications adressées soit à la Commission organisatrice du futur congrès, soit à l'une des Commissions permanentes.

M. Wauters estime qu'il serait utile que chacune des sections du congrès mît ainsi à l'ordre du jour de la réunion future une ou plusieurs questions qui seraient, de cette manière, étudiées d'avance par les diverses sociétés et pourraient faire l'objet de discussions fructueuses dans les assises internationales.

Le Comité central, saisi de cette question, a approuvé la manière de voir de M. Wauters et propose la résolution suivante :

La Société chimique de Belgique émet le vœu de voir à l'avenir les décisions prises et les vœux émis par les congrès internationaux de chimie appliquée transmis aux adhérents au congrès ainsi qu'à toutes les sociétes chimiques, par les soins du bureau du congrès, aussitôt après la clôture de celui-ci.

Cette communication comprendra également les questions qui auront été renvoyées par les diverses sections et par l'assemblée générale aux commissions instituées, et notamment à la Commission internationale des analyses, ainsi que celles qui auront été mises directement à l'ordre du jour du congrès suivant, afin que l'étude de ces diverses questions puisse être immédiatement entreprise par les chimistes et mise à l'ordre du jour des séances des sociétés chimiques.

La Société chimique de Belgique prie le Comité d'organisation du Congrès

Digitized by Google

de Rome de mettre cette question à l'ordre du jour d'une des assemblées du Congrès.

Il serait utile qu'un certain nombre de questions fussent ainsi posées dans chaque section pour servir de base aux discussions du congrès suivant.

Ce vœu est adopté à l'unanimité.

XI. — Communications.

M. Vandevelde résume brièvement ses *Recherches sur les hémolysines chimiques.* (Voir *Bulletin* de 1905, p. 288.)

M. Crismer résume une note que **M. L. Henry** a bien voulu lui envoyer pour la communiquer à l'Assemblée générale. Elle a pour titre : *Observations au sujet du composant alcool* -C-OH. Cette note paraîtra dans le prochain numéro du *Bulletin.*

M. Crismer présente ensuite quelques observations sur la difficulté qu'il y a, à moins d'être outillé spécialement, de prendre exactement la densité d'un alcool; il montre quelle influence peuvent avoir divers facteurs sur cette opération et l'erreur que l'on peut commettre ainsi au point de vue de la détermination de la température critique de dissolution.

M. le Président remercie **MM.** L. Henry, Crismer et Vandevelde pour leurs intéressantes communications.

La séance est levée à 5 1/2 heures.

Le Secrétaire général,
J. Wauters.

SECTION DE LIEGE.

Séance du 11 janvier 1906.

La séance est ouverte à 8 heures, sous la présidence de **M. Schoofs**, président.

Présents : **MM.** Bartholomé, Colard, de Koninck, Delaye, Ghysen, Gillet, Grosjean, Hassreidter, Huybrechts, Jacquemin, Laoureux, Ledent, Léonard, Olivier, E. Raymond, J. Raymond, Sambon et Hairs, secrétaire.

Le procès-verbal de la dernière séance est adopté sans observation.

Digitized by Google

Comme de coutume, M. le **Secrétaire** résume brièvement les travaux de la Section pendant l'année écoulée. Bien que fort succinct, cet exposé suffit à démontrer toute l'activité de notre Section.

Il est ensuite donné lecture d'une lettre de M. Legrand, élu vice-président lors de la dernière réunion. Tout en remerciant de l'honneur qui lui est fait, notre collègue déclare qu'il se considère comme trop nouveau venu parmi nous pour accepter cette mission, et il prie en conséquence l'Assemblée de procéder à une nouvelle élection.

La correspondance comprend encore une carte de M. le Prof^r Henry, membre d'honneur de la Société, qui remercie la Section de l'envoi des convocations aux séances, l'assure de l'intérêt qu'il porte à ses travaux et lui présente ses meilleurs vœux de prospérité.

La parole est donnée à **M. Legrand** pour exposer des *Recherches sur la détermination de l'indice Reichert-Meissl dans les analyses de beurre.*

MM. Delaite et **Legrand** ont étudié les causes qui influent sur la valeur de cet indice. D'après eux, c'est dans la façon dont s'opère la saponification qu'il faut chercher l'explication des différences observées dans les chiffres obtenus.

La nature du récipient employé n'est pas sans influence, mais la durée du temps de chauffe importe surtout, comme le prouvent les résultats suivants, extraits d'un grand nombre d'expériences. Un beurre pur, qui après un quart d'heure de saponification avait pour indice 30.03, donnait :

Après 1/2 heure	30.14
» 3/4 »	30.58
» 1 »	31.93
» 2 heures	34.89
» 6 »	46.53

MM. Delaite et Legrand trouvent une explication possible de ce fait dans une dépolymérisation des acides gras volatils dosés dans l'essai de Reichert-Meissl; le nombre des molécules allant en augmentant, la quantité d'hydrate sodique nécessaire serait également plus considérable.

Il importe donc, pour arriver à des résultats comparables, d'opérer toujours dans des conditions identiques. MM. Delaite et Legrand donnent la description du mode opératoire auquel ils se sont arrêtés.

Accessoirement, les auteurs ont examiné la saponification en présence de glycérine, préconisée par quelques chimistes.

Ils arrivent à des conclusions plutôt inverses de celles qui précèdent

Digitized by Google

et ont constaté de plus que l'indice obtenu par saponification alcoolique est toujours sensiblement plus élevé que si l'on utilise la glycérine. Ce procédé ne semble donc pas recommandable.

Il n'est pas à conseiller non plus, selon MM. Delaite et Legrand, pour la recherche du beurre de coco par la méthode Wauters (dosage des acides gras volatils insolubles); les résultats qu'il fournit seraient également fautifs.

Après quelques mots de M. Delaite, qui s'attache à établir la nécessité du travail qui vient d'être présenté à la Section, M. Ledent demande la parole.

M. **Ledent** a soumis à quelques essais de contrôle, trop peu nombreux, il le déclare, pour autoriser des conclusions formelles, le travail de MM. Delaite et Legrand (qui avait déjà fait l'objet d'une communication au récent Congrès de Liége).

Les résultats qu'il a obtenus ne lui permettent pas de se rallier entièrement à la manière de voir de MM. Delaite et Legrand. En effet, un beurre pur qui par la méthode ordinaire avait donné pour indice 30.80, a fourni des chiffres à peine différents en augmentant la durée du temps de chauffe, en opérant soit dans une capsule, soit dans un ballon.

M. Ledent trouve au reste peu commode l'emploi de la capsule.

En ce qui concerne la saponification dans la glycérine, il partage entièrement l'avis de MM. Delaite et Legrand.

M. **Delaite**, tout en remerciant M. Ledent d'avoir examiné son travail, déclare qu'il maintient entièrement les conclusions qui en découlent; il serait heureux de les voir soumettre à un contrôle approfondi.

M. **Ledent** répond que, sans contredire les chiffres élevés obtenus par MM. Delaite et Legrand, il tient à faire remarquer qu'ils ne s'observent qu'en augmentant démesurément l'action de la chaleur. Au surplus, il verrait également avec plaisir comparer le procédé que préconisent MM. Delaite et Legrand à la méthode habituellement suivie.

M. **Gillet** termine cette discussion en attirant l'attention sur l'oxydation des savons, phénomène bien connu et qui aboutirait aux mêmes anomalies que la dépolymérisation invoquée par MM. Delaite et Legrand pour expliquer l'accroissement de l'indice Reichert-Meissl.

M. **Laoureux** présente un *Pyromètre thermo-électrique* dû à M. Fery, professeur à l'École de physique et de chimie de Paris, qui échappe aux inconvénients ordinaires des appareils de ce genre.

On sait, en effet, que par suite des températures élevées que subissent les couples thermo-électriques de ces pyromètres, les métaux qui les composent éprouvent des modifications, tant chimiques que physiques, qui faussent en peu de temps les indications fournies.

Digitized by Google

Dans le pyromètre de Fery, la soudure du couple thermo-électrique ne dépassant jamais la température de 80°, cette cause d'erreur est évitée et les mesures effectuées à l'aide de cet appareil restent parfaitement comparables entre elles.

Malgré les instances de l'Assemblée, M. Legrand maintient sa décision de ne pas accepter la vice-présidence de la Section. A la suite du vote auquel il est procédé pour terminer la séance, M. Huybrechts est élu *vice-président*. Les fonctions de *secrétaire adjoint* délaissées par lui seront désormais remplies par M. Grosjean.

La séance est levée à 10 1/2 heures.

Le Secrétaire,
Eug. Hairs.

SECTION DE LIÉGE.

Séance du 15 février 1906.

La séance est ouverte à 8 1/4 heures, sous la présidence de M. **Schoofs**, président.

Présents : MM. Beyne, Colard, de Koninck, Gillet, Hassreidter, Huybrechts, Laoureux, Legrand, Léonard, Noaillon, Pommerenke, E. Raymond, J. Raymond, Rouma, Sambon, Tilkin, Wirth et Hairs, secrétaire.

MM. Bartholomé et Grosjean s'excusent de ne pouvoir assister à la séance.

Le procès-verbal de la dernière réunion est lu et adopté.

M. **Hassreidter** nous entretient ensuite de l'*Analyse rationnelle des blendes grillées au point de vue du soufre nuisible, c'est-à-dire encore expugnable.*

On entend par « soufre nuisible » celui qui se trouve dans la blende grillée sous forme de sulfate de zinc et de sulfures. L'un et l'autre sont considérés par le fabricant de zinc comme préjudiciables à la réduction du métal; d'autre part, le soufre restant sous ces deux états dans la blende grillée constitue une perte pour la fabrication de l'acide sulfurique, étant donné qu'un grillage parfait pourrait encore le transformer en acide sulfureux.

S'il ne s'agissait, en pratique, que du grillage de blende pure, ZnS, la teneur en soufre total du produit grillé suffirait à établir la valeur du grillage. Mais, à de rares exceptions près, la blende est accompagnée des sulfates ou des carbonates de baryum, de calcium ou de magnésium

Digitized by Google

et de sulfure de plomb. Ces corps, transformés entièrement ou partiellement en sulfates par le grillage, retiennent une certaine proportion de soufre, dont le grilleur ne peut être rendu responsable.

On conçoit que dans un pareil cas, le dosage du soufre total n'a plus aucune signification. Il se peut, par exemple, qu'une blende renfermant beaucoup des oxydes métalliques susmentionnés et accusant 4 °/. de soufre total soit parfaitement bien grillée, tandis qu'une autre blende, moins chargée de ces oxydes et donnant 2 °/. seulement de soufre total, devra être considérée comme mal grillée.

Dans les contrats intervenus entre les grilleurs et les consommateurs de blende, on considère généralement comme soufre nuisible la différence entre le soufre total et la somme du soufre correspondant aux sulfates des bases nommées ci-dessus. Cette déduction serait parfaitement admissible si les bases en question se sulfatisaient entièrement au grillage. Il n'en est pas ainsi. La sulfatisation est partielle, mais elle n'est jamais complète; d'où résulte l'impossibilité de déduire par le calcul la proportion du soufre.

M. Hassreidter dit que cette méthode doit être abandonnée; non seulement elle n'offre pas l'exactitude voulue, mais elle demande un grand nombre de dosages et reste, après tout, une méthode par différence, toujours précaire dans le cas où, comme ici, l'élément dosé ne se trouve qu'en faible proportion.

Il est donc infiniment préférable de doser, par analyse directe, le soufre à l'état de $ZnSO^4$, soluble dans l'eau, et le soufre existant à l'état de sulfures.

M. **Noaillon** dit qu'effectivement l'ancien mode d'établir la proportion de soufre nuisible, en défalquant du soufre total celui qui correspond au plomb, à la chaux, à la magnésie, etc., est incorrect, et qu'il n'y a jamais eu recours. Cependant, il ne nous indique pas d'autre moyen d'arriver à une solution satisfaisante de la question.

M. **de Koninck** soulève la question de la présence du soufre élémentaire dans les blendes grillées (tel qu'il peut se trouver dans les résidus de pyrites).

M. **Hassreidter** dit qu'il n'en a jamais constaté la présence dans les blendes grillées.

M. **Gillet** se demande si l'extraction aqueuse des blendes grillées ne pourrait pas donner lieu à la formation de sulfate basique de zinc par suite de l'action de l'oxyde sur le sulfate.

M. **Hassreidter** répond que dans ce cas, — qu'il n'a pas encore étudié, du reste, — le dosage du sulfate de zinc deviendrait impossible, car il ne voit aucun moyen de tourner la difficulté.

Digitized by Google

L'ordre du jour étant épuisé, M. le **Président**, après avoir remercié M. Hassreidter de sa très intéressante communication, lève la séance à 10 heures.

Le Secrétaire,
EUG. HAIRS.

SECTION DE GEMBLOUX.

Séance du 20 janvier 1906.

La Section s'est réunie sous la présidence de M. **Grégoire**, président.

M. Lecocq, qui devait donner communication d'un travail sur les *Résidus de l'épuration du gaz d'éclairage et sur leur valeur agricole*, est empêché d'assister à la séance.

M. **Grégoire** donne connaissance d'un procédé qu'il étudie pour le *Dosage de très minimes quantités de chaux*. Cette méthode, qui pourra rendre des services en dehors du cas spécial pour lequel elle a été étudiée, sera publiée prochainement.

Le Bureau, composé de M. GRÉGOIRE, *président*, et HENDRICKX, *secrétaire*, est maintenu dans ses fonctions. MM. CH. MASSON et J. CÉZAR continueront à remplir les fonctions de *délégué* et de *délégué suppléant* au Comité central.

M. le **Président** fait un pressant appel aux membres de la Section pour les amener à assister plus nombreux aux séances et pour pouvoir faire plus de réunions.

Le Secrétaire,
HENDRICKX.

SECTION DE BRUXELLES.

Séance du 18 octobre 1905.

La séance est ouverte à 8 1/2 heures, sous la présidence de M. **Lucion**, président.

Présents : Mme Cosyns, Mlles P. Dalebroux, R. Dalebroux, Van Duuren, MM. Bardin, Connerade, Cosyns, Crismer, Dony, Drapier, Fürstenhoff, Ghysen, Mainsbrecq, Ch. Masson, Matthieu, Pauwels, Vairdant, Wauters, Wiskemann et L. Herlant, secrétaire.

M. **Crismer** résume un travail présenté au Congrès de Liége par M. Timmermans sur le *Poids moléculaire du chlorure ferrique en solution*

Digitized by Google

organique. Il résulte de ce travail que partout où le chlorure ferrique a pu être étudié dans des dissolvants non dissociants (acétone en solution diluée, benzophénone, chloroforme, etc.), il présente un poids moléculaire simple.

M. **Crismer** parle ensuite de ses recherches sur les *Températures critiques de dissolution et leur application à l'analyse des produits*. Il rappelle les conditions nécessaires pour que le couple liquide soit passible de la méthode, donne des exemples de courbes de température montrant notamment l'impureté d'une acétone, non décelée par le point d'ébullition seul. Si la détermination doit se faire à une température plus élevée, l'emploi de tubes scellés ou d'appareils spéciaux devient nécessaire. M. Crismer signale l'intérêt qu'il y aurait à trouver une huile de paraffine donnant des températures critiques vers 40° et pouvant servir en quelque sorte d'étalon dans l'analyse des produits.

M. Crismer rencontre encore les objections faites à la méthode et montre deux types d'appareils qu'il a fait construire pour éviter l'emploi des tubes scellés.

M. **Lucion** signale les observations d'Ostwald sur le *Pouvoir couvrant de certaines couleurs*, constatant que ce pouvoir dépend de l'écart de l'indice de réfraction existant entre l'huile et la substance employée.

M. **Fürstenhoff** rappelle que l'enquête faite en Suisse lors de l'*Explosion d'un cylindre d'oxygène comprimé* prouva qu'il y avait 20 °/₀ d'hydrogène dans l'oxygène, quantité suffisante pour produire l'explosion à la pression élevée existant dans les cylindres.

M. **Cosyns** signale un *Procédé de désagrégation* qu'il emploie pour l'analyse des roches. On sait que la présence de notables quantités de matières étrangères peut gêner la caractérisation de certains éléments qui s'y trouvent en minimes proportions. M. Cosyns désagrège la roche dans un petit tube de quartz contenant un peu de HCl déshydraté par SO_4, ce tube étant placé dans un tube à analyse ordinaire scellé.

M. Cosyns montre encore des *Échantillons de charbon* provenant des régions pétrolifères du Canada. Ce charbon possède la propriété d'être radio-actif comme le pétrole.

La séance est levée à 10 ½ heures.

Le Secrétaire,
L. Herlant.

Digitized by Google

SECTION DE BRUXELLES.

Séance du 17 janvier 1906.

La séance est ouverte à 8 1/2 heures, sous la présidence de M. **Van Engelen**, président.

Présents : Mlle J. Van Duuren, MM. Beaurain, A. Bergé, H. Bergé, L. Crismer, Fürstenhoff, Geirnaert, J. Ghysen, Granzella, Ed. Mathieu, Masson, J. Navez, F. Pauwels, Puttemans, Van Rysselberghe, J. Wauters et Dony, secrétaire.

Excusés : MM. Herlant et Zünz.

M. le **Président**, en ouvrant la séance, remercie la Section de lui avoir confié la charge de la présidence pour l'année 1906 et donne la parole à M. **Albert Bergé** pour une causerie sur le *Dogmatisme en chimie.*

M. Bergé veut préserver les chimistes des tendances dogmatiques qui ont selon lui trouvé asile dans la science. Certaines théories, couramment admises et enseignées, ne doivent leur unité apparente qu'au dédain systématique des faits d'expérience. La classification périodique des éléments de Mendelejew fournit un exemple typique d'une telle théorie; la prétendue périodicité fonctionnelle des éléments ne subsiste que si on néglige volontairement des éléments auxquels leur poids atomique assigne une position anormale dans le système.

Les poids atomiques ne sont pas vrais absolument, et plusieurs d'entre eux ont été modifiés depuis 1870, pour satisfaire aux exigences théoriques du système et être incorporés à l'assemblage arbitraire de Mendelejew. Quant aux prophéties scientifiques de Mendelejew, dont on fait si grand état en faveur du système, elles ne doivent leur succès, comme tant d'autres prédictions, qu'aux faveurs du hasard, et la découverte des éléments nouveaux, ceux de l'air par exemple, argon, etc., en jetant la perturbation dans la table de Mendelejew, ont enlevé à ces prédictions leur force momentanée.

Les théories, en empiétant sur les faits et en restreignant leur portée, deviennent souvent nuisibles et paralysent parfois par leurs prédictions hasardées l'essor du progrès. M. Bergé cite à l'appui de cette affirmation l'exemple de l'injecteur Giffard, dont certaines théories niaient la possibilité, alors qu'il avait déjà fait ses preuves au service des praticiens.

Cette causerie de M. A. Bergé fait l'objet d'une discussion animée entre le conférencier et M. **Crismer**, qui défend contre les attaques dont il a été l'objet le système de Mendelejew.

Les propriétés des atomes ne sont sans doute pas exclusivement

Digitized by Google

fonctions de leurs masses; il en résulte que la périodicité du système de Mendelejew n'est pas nécessaire, strictement régulière, mais elle est indéniable et se manifeste assez clairement quand on examine successivement des propriétés fondamentales différentes : volumes atomiques, point de fusion, etc.

Pour M. Crismer, on ne saurait estimer trop hautement un principe qui a conduit au système actuel le plus rationnel de classification chimique des éléments et reste, à ce titre, un instrument didactique de premier ordre. La précision extrême des prévisions de Mendelejew relatives aux éléments non découverts (Ge, Sc, Ga) suffit à les différencier de vagues exercices divinatoires. Quant aux éléments nouveaux, ceux de l'air notamment découverts par Ramsay, ils complètent, suivant lui, le tableau des éléments en y formant un groupe de valeur nulle, ce qui est conforme à leur inaptitude réactionnelle notoire.

Au surplus, les chimistes véritables ont le devoir de ne point repousser d'utiles théories avant que de meilleures ne se présentent pour les remplacer.

M. **Dony** fait remarquer que les tendances dogmatiques des savants n'ont jamais été plus affaiblies qu'en ce moment, car des savants illustres se sont chargés récemment de dépouiller les vérités scientifiques de tout absolutisme; il est donc à peine nécessaire de combattre ces tendances.

Les théories scientifiques participent évidemment à l'évolution générale de l'univers, et cette mutabilité est la raison de leur supériorité. Elles ne peuvent être négligées au profit des faits, car elles constituent le fond même de la science. Il oppose aux propos de M. Bergé relatifs à l'injecteur Giffard, l'histoire du haut fourneau; le dédain des conceptions théoriques conduit souvent des praticiens à des réalisations aussi vaines que dispendieuses.

La séance est levée à 10 1/2 heures.

Le Secrétaire,
O. Dony.

SECTION DE BRUXELLES.

Séance du 21 février 1906.

La séance est ouverte à 8 1/2 heures, sous la présidence de M. **Van Engelen**, président.

Présents : Mlles P. Dalebroux, G. Van Duuren, MM. Beaurain, A. Bergé, Crismer, M Drapier, Dumont, Fürstenhoff, Geirnaert, Ghysen, L. Her-

Digitized by Google

lant, R. Lucion, Mainsbrecq, Ch. Masson, Pauwels, G. Peny, Puttemans, Vanderhaegen, Vanderkelen, C. Vleugels, Wauters et O. Dony, secrétaire.

Excusé : M. E. Zünz.

L'adoption du procès-verbal de la séance précédente relatif à la conférence de M. Bergé sur le dogmatisme en chimie donne lieu à un échange de vues entre MM. Bergé, Crismer et Dony; le procès-verbal est adopté finalement après une légère modification réclamée par M. Bergé. M. Crismer, de son côté, ajoute à sa défense du système périodique de Mendelejew une observation complémentaire : la découverte du Néon est issue de la considération de ce système par Ramsay.

M. Crismer présente, au nom de Mlle **R. Dalebroux** et de **M. Wuyts**, une note sur la *Synthèse des alcools tertiaires au moyen des organomagnésiens*. En partant de l'acide monochloracétique ou du monochloracétate d'éthyle, Mlle R. Dalebroux et M. Wuyts ont préparé par la méthode de Grignard la chlorhydrine tertiaire diéthylique $Cl.CH^2-C\begin{cases}C^2H^5\\OH\\C^4H^5\end{cases}$ qui bout à 70° sous 20^mm^ et a une densité de 1.0267.

Distillé sur la potasse solide, ce corps perd une molécule d'acide chlorhydrique et fournit l'oxyde d'éthylène diéthylé $\begin{matrix}H\\C\\H\end{matrix}-C\begin{cases}C^2H^5\\C^2H^5\\O\end{cases}$ qui bout à 107° et a une densité de 0.8403.

Les mêmes réactions ont été réalisées avec les dérivés propioniques correspondants. Les auteurs ont signalé ces réactions dans une thèse de doctorat (juillet 1905); M. Louis Henry a, de son côté, préparé des corps analogues dont il a indiqué l'obtention dans une note adressée à la réunion générale de notre Société en janvier dernier.

M. Léon Herlant présente un *Dispositif électrolytique utilisant une source de 110 volts ;* le dispositif permet un réglage étendu de l'intensité et la pratique des analyses rapides par relation de l'électrode; l'appareil est construit par la maison Drosten.

M. A. Bergé signale la possibilité d'utiliser avec succès la paranitroaniline en solution sulfurique pour *déceler dans le papier la présence du « bois mécanique »;* en présence de ce dernier, il se produit une coloration rouge brique. M. Bergé démontre cette réaction sur deux échantillons de papier.

M. Wauters présente des observations sur la *Teneur en eau des beurres du commerce* et la réglementation dont leur vente est l'objet. Il indique les précautions à prendre dans le dosage de l'eau dans les beurres conservés longtemps aux fins de contre-expertise et altérés.

La séance est levée à 10 $^1/_2$ heures.

Le Secrétaire,
O. Dony.

Digitized by Google

TRAVAIL ORIGINAL

Étude sur les rapports unissant le pouvoir dissociant des dissolvants à leur structure chimique,

par Jean TIMMERMANS.

I. *Introduction.* — II. *Règles générales.* — III. *Étude des diverses fonctions chimiques.* — IV. *Conclusions ; Appendice ; Bibliographie.*

I. — Introduction.

1. — Un grand nombre de travaux ont déjà été entrepris concernant les relations qui existent entre la structure moléculaire de tel ou tel groupe de corps et leurs différentes propriétés physiques ou chimiques. Mon but est analogue : étudier les variations concomitantes de la fonction chimique et du pouvoir dissociant des corps employés jusqu'aujourd'hui comme dissolvants.

Sans m'arrêter à donner une définition théorique du pouvoir dissociant, je me contenterai de rappeler qu'on nomme ainsi la faculté que possèdent certains dissolvants de décomposer en leurs radicaux ou ions les molécules d'électrolytes qu'on y dissout (acides, bases et sels) ; cette propriété varie énormément d'intensité suivant le dissolvant employé. Voici quels sont les principaux moyens que nous possédons d'apprécier ces variations.

2. — *a*) Seuls les dissolvants jouissant d'un grand pouvoir dissociant donnent avec les électrolytes dissous des solutions bonnes conductrices de l'électricité ; la conductivité s'évalue sous forme de conductivités moléculaires, c'est-à-dire de la conductivité présentée par une solution contenant une molécule-gramme d'électrolyte dissous. On peut considé-

Digitized by Google

rer comme fortes les conductivités moléculaires supérieures à 10, comme très faibles celles inférieures à 1. Pour que les documents réunis soient comparables, il faut, autant que possible, comparer entre elles les conductivités moléculaires d'un même électrolyte, choisi en dehors des électrolytes anormaux (seuls les sels alcalins et alcalino-terreux d'acides forts sont toujours normaux), et étudié à même température et à même dilution.

b) L'étude osmotique des poids moléculaires nous indique également si le corps dissous est plus ou moins dissocié; dans le premier cas, le poids moléculaire trouvé est inférieur à celui calculé d'après la formule; au contraire, si le poids moléculaire trouvé est trop grand, c'est que le sel dissous est polymérisé. On doit comparer la grandeur moléculaire d'un même sel à même concentration; le fait d'opérer au point de fusion ou d'ébullition du dissolvant, variable avec celui-ci, offre plutôt un avantage, car on est lié de la sorte à des états correspondants. Cependant, cette méthode est assez aléatoire; la polymérisation du corps dissous agissant en même temps que sa dissociation, celle-ci peut être masquée; exemple : les iodures alcalins en solution dans l'anhydride sulfureux liquéfié sont très bons conducteurs, quoique leurs molécules soient polymérisées. Les indications ébullioscopiques sont plus particulièrement aléatoires, car les valeurs obtenues par divers auteurs varient souvent de 10 °/₀, quelquefois de 25 °/₀; exemple : ébullioscopie de Li Cl (P.M. = 42.5), dans l'alcool amylique.

Concentration en °/₀ de sel dissous dans 100 grammes d'alcool.

Andrews.		Trilling (1re série).		Trilling (2e série).	
°/₀	Poids moléculaire.	°/₀	Poids moléculaire.	°/₀	Poids moléculaire.
1.318	40	1.073	53.2	1.32	55.3
2.65	57	1.81	52.1	2.27	55.7
3.536	50	2.62	49.9	3.693	50.3

c) Suivant Ostwald, les corps dissous ne réagissent instantanément entre eux que s'ils sont au moins partiellement ionisés; c'est le cas, notamment, pour les solutions aqueuses de sels réagissant entre eux

Digitized by Google

conformément aux lois de Berthollet. Cette règle a été fortement battue en brèche par les expériences de Kahlenberg [1]; d'autre part, Naumann [2], en l'appliquant strictement, arrive à des résultats en contradiction avec les données généralement admises (quelques sels seraient partiellement ionisés, même dans la benzine, l'éther, le méthylal, d'après cet auteur). Si l'on restreint l'application de la règle d'Ostwald aux réactions entre *solides dissous*, elle n'offre plus d'exceptions qui me soient connues, et les difficultés s'évanouissent; cette restriction n'est, d'ailleurs, pas uniquement basée sur l'expérience; elle trouve son explication dans le fait bien connu que les corps gazeux ou liquides entrent souvent en réaction au simple contact, sans qu'une ionisation de la molécule ait jamais été considérée comme nécessaire; or, je ne vois pas pourquoi l'intervention d'un dissolvant inerte devrait influer si profondément sur la réaction; au contraire, les solides ne réagissent ordinairement pas comme tels, mais seulement en solution, et alors la règle trouve son application.

d) Enfin, la solubilité elle-même nous renseigne sur le pouvoir dissociant : les sels alcalins ne sont solubles notablement que dans les dissolvants ionisants (H^2O, NH^3, cétones, nitriles, etc.); au contraire, les dissolvants non dissociants ne dissolvent guère que les métalloïdes, leurs combinaisons binaires et quelques sels au maximum de métaux lourds (C^6H^6, CCl^4, CS^2, éther, etc.).

3. — Il me reste à signaler les deux constantes physiques principales qu'on a mises en relation avec le pouvoir dissociant et qui pourront également nous donner d'utiles indications.

a) La constante diélectrique est proportionnelle au pouvoir dissociant, d'après Nernst et Thomson; cette relation trouve sa vérification si on ne l'applique qu'à la comparaison de corps assez voisins par leur constitution.

b) Sont seuls ionisants, d'après Dutoit, les liquides polymérisés; cette relation, moins exacte que la précédente, est néanmoins intéressante, car elle fournit, dans certains cas, un nouveau moyen de déterminer si un liquide est associé (c'est à-dire polymérisé) ou non; elle a, d'ailleurs, le défaut d'un manque de concordance entre les facteurs d'association (indiquant le degré de polymérisation) indiqués par les divers auteurs qui se sont occupés de la question, ce qui exclut toute précision.

---

(1) Kahlenberg, *J. of Physical Chemistry*, **6**, 1.

(2) Naumann, *Berichte*, 1899, 999.

Digitized by Google

4. — Dans tout mon exposé, je me suis fait une règle de ne citer autant que possible, comme corps dissous, que des composés minéraux; comme j'avais à ma disposition l'ensemble des documents publiés à ce point de vue particulier, j'ai préféré être complet en me restreignant de la sorte, plutôt que de laisser des lacunes en étendant mes recherches aux solutions de composés organiques.

Remarque. — Dans la suite de cet article, j'emploierai quelques abréviations que je préfère signaler immédiatement :

P. D. : pouvoir dissociant.
C. D. : constante diélectrique.
F. A. : facteur d'association.
S. : solubilité.
P. M. : poids moléculaire.
C. : conductivité électrique.
% : pour cent de corps dissous dans 100 grammes de dissolvant.
v. : volume en litres dans lequel une môle est dissoute.
μ : conductivité moléculaire.
t. : température.
D. : dissolvant.

A propos des mesures du poids moléculaire de sels dissous, j'indique, entre parenthèses, après la formule, le poids moléculaire théorique calculé en partant de la formule.

II. — Règles générales.

5. — *Influence du groupement CH^2 dans les séries homologues : les alcools.* — Dans les séries homologues, le remplacement de H par CH^3 diminue le pouvoir dissociant; exemple : séries des alcools, des cétones, des nitriles, des éthers composés et des sulfocyanates. (Voir tableau, page 100.)

Mesure de la réactivité : On place une lame de Zn décapé dans 100 c. c. d'une solution alcoolique de HCl $^1/_2$ normale. Au bout d'une heure de contact. à 20°, on prélève 10 c. c. de solution et l'on y dose l'acidité restante au moyen d'une solution de KOH $^1/_5$ normale; les quantités inscrites dans le tableau indiquent le nombre de centimètres cubes de KOH nécessaire pour arriver à neutraliser HCl qui n'a pas encore réagi.

Digitized by Google

Dissolvant.	C. D.	F. A.	S. de $HgCl^2$.		P. M. de LiCl (42.5).		C. de HCl à 25°.		Réactivité.
			t.	°/o	°/o	P. M.	*v.*	μ.	
CH^4O	34	3.17	51°	156.4	1.488	33.23	25.12	109.23	12.1
C^2H^6O	25	2.11	51°	63.6	1.417	37.73	25	23.31	17.8
C^3H^8O (normal).	20.5	1.67	53°	38.6	4.047	48.95	35.47	9.74	—
$C^4H^{10}O$ (iso).	18.6	1.46	63°	23.9	—	—	23.5	3.21	—
$C^5H^{12}O$ (iso).	14.6	1.37	50°	16.2	4.047	52.1	25.42	1.25	25 (pas de réaction).

6. — *Doubles soudures : alcool allylique.* — L'alcool allylique est plus dissociant que l'alcool propylique; il en est de même pour la pyridine par rapport à la pipéridine. Les composés à double soudure entre carbones sont donc plus dissociants que les composés saturés; le même fait se vérifie pour les doubles soudures hétératomiques; exemple : aldéhyde et paraldéhyde.

	C. D.	F. A.	S. de $HgCl^2$.		C. à 25°.	
			t.	°/o		
Alcool propylique .	20.5	1.7	0°	19.75	NaI — $v = 18.5$	$\mu = 7.684$
Alcool allylique . .	21.6	1.88	1°	42	— 25.42	— 22.92
Paraldéhyde . . .	11.8	0.85	—	—	LiCl — $v = 20.83$	— 0.659
Aldéhyde	18.6	2	—	—	— 20.88	— 12.27

7. — *Influence des radicaux aromatiques.* — *a*) Les groupements aromatiques ont pour effet de diminuer le pouvoir dissociant des composés; exemple : alcool benzylique et chlorure de benzyle.

	C. D.	F. A.	S. de $AlCl^3$.	C. de $FeCl^3$ à 25°.	
HCH^2OH	32.5	2.11	Soluble.	$v = 102.48$	$\mu = 60.35$
$C^6H^5CH^2OH$	10.6	1.25	Insoluble.	$v = 88.06$	$\mu = 2.62$

Digitized by Google

Au sujet des homologues en série aromatique, les recherches sont encore trop peu nombreuses pour permettre de fixer une règle.

b) Le remplacement d'une chaîne hydrocarbonée de la série grasse par un radical benzénique produit une diminution du pouvoir dissociant telle que le corps aromatique se trouve généralement placé entre les termes en C^3 et en C^4 de la série grasse; exemples : méthylpropylcétone et acétophénone, butyro- et benzonitrile.

	C. D.	F. A.	C. à 25°.	
Méthylpropylcétone.	16.7	1.11	CdI^2 — $v = 128$	$\mu = 1.55$
Acétophénone . . .	16.2	1.10	— 128	2
Butyronitrile	20.3	2	NaI — $v = 254.3$	$\mu = 62.2$
Benzonitrile	26	1.62	— 200	15

8. — *Composés hétérocycliques.* — *a*) $\frac{C^6H^6}{C^{10}H^8} = \frac{C^5H^5N}{C^9H^7N}$. Le remplacement de CH par N, pour passer de la benzine à la pyridine, exalte fortement le pouvoir dissociant; la quinoléine, plus complexe que la pyridine, est naturellement moins dissociante; la naphtaline est donc encore moins dissociante que la benzine.

	C. D.	F. A.	S. de LiCl.	C. à 25°.	
C^6H^6 :	2.25	1.25	Insoluble.	$FeCl^3$ — non conducteur.	
C^5H^5N :	12.4	1	à 15° — 7.8 °/₀.	$AgNO^3$ — $v = 10.71$	— $\mu = 24.87$
C^9H^7N :	8.9	1.3	Soluble.	— 9.6	2.79
$C^{10}H^8$:	2.26	1.45	Insoluble.	—	

Dans la pyridine, les sels halogènes des métaux lourds ont le poids moléculaire normal, et les réactions entre sels sont instantanées; dans la benzine, les composés halogènes des métalloïdes ont le poids moléculaire normal, et les sels dissous ne réagissent pas entre eux.

b) $\frac{C^6H^6}{C^6H^{12}} = \frac{C^5H^5N}{C^5H^{11}N}$. La pyridine est plus dissociante que la pipéridine; donc les composés hydroaromatiques seront moins dissociants que la benzine.

Digitized by Google

	C. D.	F. A.	S. de LiCl.	P. M. de $ZnCl^2$ (136).	C. de $AgNO^3$ à 25°.
C^5H^5N	12.4	1	à 15 - 7.78 %	% 1.65 - P. M. 130.55	$v = 7.55$ - $\mu = 24.07$
$C^5H^{11}N$	5.8	1.06	Soluble.	1.43 - 147.69	88 0.154

c) $\frac{\text{Furfurol}}{\text{Benzaldéhyde}} = \frac{\text{Furfurane}}{\text{Benzine}}$. Le furfurol est plus dissociant que la benzaldéhyde, le furfurane le sera donc aussi plus que le benzène; le remplacement de — CH = CH — par — O — est donc favorable à la dissociation.

	C. D.	F. A.	S. de $AgNO^3$.	C. de $FeCl^3$ à 25°.
Benzaldéhyde :	16.9	0.97	Insoluble.	$v = 51.65$ $\mu = 14.58$
Furfurol :	39.4	—	Soluble.	45.6 20.78

9. — Les premiers termes de chaque série homologue ont souvent des propriétés aberrantes, dues principalement à deux causes : d'abord, l'intercalation d'un groupement CH^2 entre deux autres radicaux change quelquefois complètement la structure de la molécule; exemple : HCl et C^2H^5Cl; $(CN)^2$ et CN — CH^2 — CN ; en second lieu, l'entrée d'un premier CH^2 dans la molécule fait varier dans un sens ou dans l'autre le degré de polymérisation de la molécule; de là un changement correspondant de propriétés; exemples : H^2S et $S(CH^3)^2$ — H^2O et $O(C^2H^5)^2$.

a) 1er type : l'introduction d'un ou plusieurs CH^2 diminue le degré de polymérisation et le pouvoir dissociant; exemple : HCN et acétonitrile.

	C. D.	F. A.	P. M.	C. de IK à 0°.
HCN.	95	6	KNO^3 (théorie : P. M. = 101) tout à fait dissocié en sol. diluée.	$v = 81.7$ — $\mu = 300.4$
CH^3CN.	35.8	3.17	$AgNO^3$ (théorie : P. M. = 170) % 1.687 — P. M. = 135	61.8 97.9

Sont du même type : H^2O, alcool et éther; NH^3 et amines; acide formique et acides gras supérieurs; acides minéraux et éthers com-

Digitized by Google

posés; phénols et éthers de phénols; formaldéhyde, acétaldéhyde et acétone; phénol et métacrésol; nitrobenzol et o-nitrotoluol.

b) 2e type : l'introduction d'un ou plusieurs CH^2 favorise la polymérisation ainsi que le pouvoir dissociant; exemple : H^2S et $S(CH^3)^2$.

	C. D.	F. A.	S. de $HgCl^2$.	P. M. de $HgCl^2$ (271).	C.
H^2S	—	1.66	Insoluble.	—	Solutions non conductrices.
$S(CH^3)^2$	6.2	Polymérisé.	Soluble.	% 2.53 — 279	$HgCl^2$ peu conducteur.

Sont du même type : HCl et C^2H^5Cl; phénol et alcool benzylique; aniline et benzylamine; cyanogène et nitrile succinique.

10. — *Influence des radicaux de substitution.* — Il n'existe pas d'atomes qui par leur seule présence dans une molécule lui confèrent des propriétés dissociantes; car tous les éléments forment à la fois des composés dissociants et d'autres qui ne le sont pas; exemples : H^2O et éther amylique; HCN et $(CN)^2$; HCl et $SbCl^3$; $NiCl^2$ et $Ni(CO)^4$; les propriétés d'un corps sont toujours le résultat de la structure générale de la molécule.

	C. D.	F. A.	S. de $HgCl^2$.	C.
HCl	—	1	Insoluble.	Solutions non conductrices.
C^6H^{12}	1 88	0.98	Insoluble.	Solutions non conductrices.
C^2H^5Br	8.9	1	Soluble.	$HgCl^2$ à 25° — $v = 1.6$ — $\mu = 0.7$

Tous les composés hydrocarbonés et la plupart de leurs dérivés halogénés sont des non-dissociants typiques; et pourtant BrC^2H^5, composé des mêmes éléments, est dissociant.

De même $NiCl^2$, comme tous les sels métalliques, fournit avec d'autres sels des mélanges fusibles qui sont de bons électrolytes, et pourtant $Ni(CO)^4$ est typiquement non ionisant.

En général, un composé est dissociant pour l'une des raisons suivantes :

a) La molécule contient un ou plusieurs hydrogènes mobiles; exemples : H^2O et NH^3, alcools, amines primaires et secondaires; nitriles, composés nitrés, acides, chloroforme, etc. (au contraire sont non disso-

Digitized by Google

ciants : éthers simples et composés, amines tertiaires, composés persubstitués par les halogènes, par le radical NO^2 ou OCH^3, par l'O et le S, etc.).

b) La molécule est asymétrique : diméthylaniline, anisol, ClC^2H^5, etc. Cette influence est moins forte que la précédente et n'agit que sur les composés relativement simples.

c) Le corps est susceptible de donner des composés d'addition qui eux peuvent s'ioniser; exemple : composés non saturés, au minimum, HFl, SO^2 (> HCl, SO^3, $SbCl^5$).

11. — *Accumulation du même radical.* — Le redoublement d'un radical caractéristique peut, lui aussi, avoir des conséquences variables suivant les cas :

a) 1er type : le remplacement d'un H par le radical caractéristique redoublé exalte dans le nouveau corps les propriétés dissociantes dues à la présence de ce radical; exemples : alcool propylique et glycérine; éther, acétate d'éthyle et anhydride acétique.

	C. D.	F. A.	S.	C.
Alcool propyl.	20.5	1.7	LiCl à 25° - 3.72 °/o	LiCl à 15° - $v = 4.2$ - $\mu = 2.889$
Glycérine.	56.2	1.8	— 4.24	NaCl à 18° — 3.15 — 3.91
$(C^2H^5)^2O$.	4.27	1.04	$HgCl^2$ à 0° - 6.35 °/o	$FeCl^3$ non conducteur.
$C^2H^3O\,OC^2H^5$.	6.5	0.99	— 2.9	— bon —
$(C^2H^3O)^2O$.	17.9	0.99	Soluble.	— peu —

Sont du même type : les corps où le radical substituant est actif par lui-même (OH, NH^2) : glycol, glycérine, et ceux où l'introduction d'un second radical mobilise un nouvel atome H : acéto- et malonitrile, acide et anhydride acétiques, butyro- et succinonitrile.

b) 2e type : le remplacement d'un H par le radical caractéristique diminue le pouvoir dissociant; exemple : $C^2H^4Br^2$ et C^2H^5Br.

	C. D.	F. A.	S. de $FeCl^3$.	C. de $AlCl^3$ à 0°.
C^2H^5Br	8.9	1	Soluble.	$v = 1.6$ — $\mu = 0.7$
$C^2H^4Br^2$	—	1.01	Soluble.	Non conducteur.

Sont du même type, les composés où se multiplient les chaînes carbonées latérales : H^2O, alcool, éther; NH^3, amines primaires, secondaires

Digitized by Google

et tertiaires; formaldéhyde, acétaldéhyde et acétone, et ceux où le pouvoir dissociant, dû à l'asymétrie de la molécule, diminue avec celle-ci, ou avec la suppression complète des H mobiles : aldéhyde, formiate et carbonate de C^2H^5, Cl^3CH et CCl^4, CH^3NO^2 et $C(NO^2)^4$.

12. — *Accumulation de radicaux différents.* — *a*) Les exemples en sont encore assez rares; on peut dire néanmoins que si les substituants se trouvent sur des carbones différents, leur action propre s'additionne, mais pas quantitativement ; exemple : éthers composés et leurs composés.

	C. D.	F. A.	C. de $FeCl^3$ à 25°.	
Acétate d'éthyle.	6.5	0.99	$v = 16.89$	$\mu = 0.89$
Chlor. —	11	0.99	14.96	13.14
Cyan. —	26.7	0.99	15.3	8.88
Acéto. —	15.7	0.96	16.31	14.08

b) Si les substituants s'accumulent sur le même carbone, on ne peut plus raisonner de même; en effet, les H mobiles caractéristiques peuvent disparaître et avec eux le pouvoir dissociant, et de plus, les différents radicaux peuvent se combiner pour en former de plus complexes à propriétés nouvelles; exemple : carbonate, chlorcarbonate d'éthyle et uréthane.

	C. D.	F.A.	S.	C. à 25°.
CH^3COH (aldéhyde).	18.6	2	ClLi soluble.	ClLi — $v = 10.4$ — $\mu = 8.18$
$CH^3CH^2NH^2$ (éthyl.).	6.17	1.6	KI soluble.	KI très bon conducteur.
CH^3CONH^2 (acétam.).	59.2 (à 77)°	—	Idem.	P. M. : KI °/₀ 0.51 — 81.2

Des cas similaires se présentent quelquefois quand les substituants se portent sur deux carbones voisins :

	C. D.	F. A.	S.	C. de $SbCl^5$.
$(CN)^2$.	2.52	1.11	$HgCl^2$ insoluble.	Non conducteur.
$(CO^2C^2H^5)^2$.	8.08	1	$FeCl^3$ et $HgCl^2$ solubles.	Conducteur.
CCl^3COH.	5.47	1.02	$FeCl^3$ soluble.	Non conducteur.

Digitized by Google

13. — *Isoméries de structure. — Cétones et aldéhydes.* — *a*) L'influence des isoméries de structure de la chaîne carbonée est certaine, mais si l'on restreint la comparaison à des corps de fonction voisine, les propriétés dissociantes ne varient que dans des limites assez étroites; exemples : acétate de butyle, propionate de propyle, butyrate d'éthyle, formiate d'amyle et valérianate de méthyle; méthylaniline, benzylamine et toluidines.

	C. D.	S. de $HgCl^2$ à 24°.
Formiate d'éthyle	9.1	42.8 °/o
Acétate de méthyle	7.7	67.5

	C.D.	F.A.	C. à 25°.		
Méthylaniline $C^6H^5NHCH^3$. .	5.8	—	$FeCl^3$ faibl. conduct.		$HgCl^2$ conduct.
Benzylamine $C^6H^5CH^2NH^2$. .	—	1.23	— bon	—	— —
O. et M. toluidine $C^6H^4NH^2CH^3$.	5.94	1.35	— faibl.	—	— insoluble.

b) Au contraire, la comparaison entre isomères de fonctions diverses montre que le pouvoir dissociant peut varier alors dans de larges limites; exemples : alcool benzylique, métacrésol et anisol, éther et alcool butylique, formiate de méthyle et acide acétique.

	C.D.	F.A.	S. de $HgCl^2$.		C. de $KC^2H^3O^2$ à 20°.	
Formiate de méthyle HCO^2CH^3.	10	0.99	20°	plus de 50 °/o	Insoluble.	
Acide acétique CH^3CO^2H.	10.3	2.32	21°	2.8	$v = 2.2$	$\mu = 11.3$

c) L'influence de l'isomérie de position dans les composés organiques est faible et peu étudiée; mais on connaît quelques exemples typiques de l'influence prépondérante de l'isomérie de structure dans les chaînes latérales de substitution; exemples : nitrites et composés nitrés, éthers sulfo- et isosulfocyaniques.

	C. D.	C. de $FeCl^3$ à 25°.	
$SCNC^2H^5$	31.2	$v = 3.042$	$\mu = 24.95$
$NCSC^2H^5$	22	3.039	10.68

Digitized by Google

14. — *Influence de la symétrie.* — Les composés symétriques sont toujours moins dissociants que leurs analogues asymétriques, tous autres facteurs étant égaux.

a) 1er exemple : les chlorures métalloïdiques et les anhydrides au maximum sont non dissociants; les oxychlorures correspondants sont néanmoins dissociants.

	C. D.	F. A.	C. de $FeCl^3$ à 25°.	
SO^3 . . .	3.56	Polymérisé.	Insoluble.	
SO^2Cl^2 . .	8.5	0.97	$v = 1.25$	$\mu = 1.74$

Autre exemple : les hydrocarbures et les dérivés polyhalogénés sont inactifs, et pourtant ClC^2H^5 est ionisant.

b) 2e exemple : de plusieurs isomères, c'est le plus symétrique qui est le moins dissociant; exemple : alcools primaires et secondaires.

	C. D.	F. A.	S. de $CuCl^2$.	
Alcool propylique normal . .	20.5	1.66	*t*. 37°	°/₀ 44.3
— secondaire.	19.8	1.53	32°	12.35

15. — *Influence du degré de polymérisation.* — Tous les corps dissociants ne sont pas polymérisés, comme l'a prétendu Dutoit, mais tous les corps fortement polymérisés agissent comme ionisants.

a) On sait que les corps fortement associés appartiennent tous à quelques fonctions, qui comptent aussi parmi les dissolvants les plus ionisants; exemples : les alcools (CH^4O, C^2H^6O, glycol), les acides (CH^2O^2 et $C^2H^4O^2$), les nitriles (HCN, CH^3CN, etc.), les acides minéraux (HNO^3 et H^2SO^4), SO^2, H^2O, NH^3, etc.

	C.D.	F.A.	S.	P. M. de KI (165.5).		C.			Réactivité.
H^2O.	75.5	3.5	KI très soluble.	KI dissocié.		KI à 25° - $v = 36.66$ - $\mu = 137.8$			Réactions instantanées.
CH^4O.	34	2.53	KI à 20° - 16.5 °/₀	KI - °/₀ 0.38	102.9	Idem.	15.84	68.44	Réactions plus lentes.
$C^2H^4O^2$.	10.3	2.32	ClLi soluble.	$KC^2H^3O^2$ (98)	1.1 66.9	$KC^2H^3O^2$	1180	15.7	—
HCN.	95	3	KI très soluble.	—		KI à 0°	1024	289	—
HNO^3.	73	2	NO^3K très soluble.	—		KNO^3	1	6.924	—
SO^2.	13.75	1.78	KI très soluble.	KI - °/₀ 0.152	176	KI à 10°	2048	126	—
NH^3.	16.2	2.2	Idem.	KI associé.		KI à 34°	110	179	Réactions instantanées.

Digitized by Google

Remarque. — L'exception apparente présentée par le couple : aldéhyde et paraldéhyde, a été expliquée plus haut § 6.

b) En comparant certains composés de constitution analogue, on remarque qu'ils sont plus ou moins dissociants suivant leur degré de polymérisation ; exemple : H^2S et H^2O — HCl et HFl — éther et $(C^2H^5)^2S$.

	F. A.	S.
HCl.	Non polymérisé.	Chlorures insolubles.
HFl.	4.5	Fluorures très solubles et bons conducteurs.

III. — Influence spécifique des divers radicaux.

16. — *Hydrocarbures.* — Parmi les composés organiques étudiés, les plus simples, les hydrocarbures, sont tous non dissociants ; c'est donc que le C et l'H n'ont par eux-mêmes aucune propriété ionisante.

	C. D.	F. A.	S.	C.
Heptane. . .	1.88	0.98	Sels alcalins insolubles.	$FeCl^3$ non conducteur.
Amylène . .	2.3	0.97	Id.	Id.
Benzol . . .	2.25	1.05	Id.	Id.
Xylol. . . .	2.4	1.01	Id.	Id.

17. — *Dérivés halogénés.* — *a*) Les dérivés halogénés sont généralement non ionisants.

	C. D.	F. A.	Propriétés.
C^6H^5Br	—	1.00	$FeCl^3$ non conducteur.
$C^6H^5CH^2Cl$. . .	—	1.06	Id.
IC^3H^7.	—	—	$AlCl^3$ non conducteur.
CCl^3H.	3.95	1.00	Id.

b) Cependant ils sont plus dissociants que les hydrocarbures, et les termes inférieurs de la série grasse fournissent des solutions conductrices et électrolysables ; dans ce cas, le pouvoir dissociant paraît dû à l'asymétrie de la molécule.

Les composés fluorés n'ont pas encore été étudiés ; quant aux com-

Digitized by Google

posés chlorés, bromés et iodés, leur pouvoir dissociant diminue suivant l'ordre précédent.

	C. D.	F. A.	C.
$C^2H^4Cl^2$	—	1	$FeCl^3$ non conducteur.
C^2H^5Cl	—	—	$HgCl^2$ bon conducteur.
C^2H^5Br	8.9	1	$AlCl^3$ conducteur.
C^2H^5I	7.38	1	$AlCl^3$ non conducteur.

18. — *Alcools.* — Tous les dérivés hydroxylés des hydrocarbures sont dissociants, à un degré plus ou moins grand, suivant qu'ils dérivent de composés de la série grasse ou de la série aromatique, que leur chaîne carbonée est plus ou moins complexe et que leur groupement hydroxyle est unique ou multiple.

	C. D.	F. A.	S.	P. M. de KI (165.5).	C.
CH^4O.	34	2.53	KI à 20°5 - 16.5 °/o	KI - 0.38 °/o - 102.9	$FeCl^3$ à 28°- $v = 102$ 48 - $\mu = 60.55$
$C^5H^{12}O$.	14.6	1.54	KCNS à 13° - 0.18 °/o	LiCl - 0.658 °/o - 40 (42.5)	HgI^2 à 18°- $v = 25$ - $\mu = 1.48$
Alcool allylique.	21.6	—	LiCl soluble.	—	$FeCl^3$ à 25°- $v = 125.6$ - $\mu = 32.15$
Alcool benzylique.	10.5	1.88	Idem.	—	$FeCl^3$ à 25°- $v = 88.06$ - $\mu = 2.62$
Phénol.	9	1.42	KI à 15° - 0.213 °/o	KI - 0.0794 °/o - 170	KI à 43°- $v = 5.05$ - $\mu = 1.22$
Glycérine.	56.2	1.8	KI à 17°5 - 64.47 °/o	—	$FeCl^3$ à 18°- $v = 227$ - $\mu = 12.9$

19. — *Éthers simples.* — Les éthers simples sont non dissociants; cependant, les éthers mixtes de phénols et d'alcools sont faiblement ionisants à cause de leur asymétrie. Les thioéthers sont assez dissociants parce que polymérisés.

	C. D.	F. A.	S.	P. M. de $HgCl^2$ (271).	C. à 18°.
C^2H^6O.	4.27	1	$CuCl^2$ peu soluble.	°/o 2.1 - 305	$FeCl^3$ - $v = 25$ - $\mu = 0.0263$
Méthylal.	2.7	—	$CuCl^2$ très soluble.	—	—
Anisol.	—	1.12	$AlCl^3$ très soluble	—	$AlCl^3$ - = 0.31 - $\mu = 0.026$
$(CH^3)^2S$.	6.2	Polymérisé	$CuCl^2$ très soluble.	°/o 2.92 - 353	$HgCl^2$ peu conducteur.

Dans l'éther et le méthylal, les sels ne réagissent pas entre eux.

Digitized by Google

20. — *Cétones-aldéhydes.* — *a)* Les cétones et les aldéhydes sont des composés dissociants, plus ou moins actifs que les alcools correspondants.

	C. D.	F. A	S.	C.
Alcool	34	3.17	LiCl très soluble.	HCl à 25°– v = 5.95 – μ = 16.94
Aldéhyde. . .	18.6	2	LiCl peu soluble.	HCl à 0°- v = 6.956 – μ = 0.044
Alcool benzylique.	10.6	1.25	$AgNO^3$ soluble.	$FeCl^3$ à 25°– v = 88.06 – μ = 2.62
Benzaldéhyde.	14.5	0.97	$AgNO^3$ insoluble.	$FeCl^3$ à 25°– v = 117.91 – μ = 13.05

Dans l'alcool et l'acétone, les réactions sont instantanées. Les poids moléculaires sont à peu près normaux dans l'alcool et l'acétone.

b) Dans le couple aldéhyde-cétone, le pouvoir dissociant diminue avec la complexité et le nombre de chaînes latérales. Au contraire, pour l'acétophénone et la benzaldéhyde, cette action est contrebalancée par l'asymétrie de la cétone.

	C. D.	F. A.	S.	C.
Aldéhyde. . .	18 6	2	ClLi soluble.	ClLi à 25° – v = 10.4 – μ = 8.18
Acétone . . .	21.8	1 18	ClLi à 25 – 1.53 °/o.	ClLi à 25° – v = 12.44 - μ = 4 58
Acétophénone.	16.2	1 1	$AgNO^3$ soluble.	$FeCl^3$ à 25° – v = 124.91 – μ = 12 03
Benzaldéhyde.	14.5	0 97	$AgNO^3$ insoluble.	$FeCl^3$ à 25° – v = 157.79 – μ = 12.19

c) Je joins ici quelques cétones-aldéhydes à propriétés remarquables : la paraldéhyde, polymérisée, mais pas associante au sens où Ramsay l'entend ; la salicylaldéhyde, à la fois aldéhyde et phénol, et pourtant peu active ; l'aldéhyde cinnamique à chaîne latérale non saturée ; le furfurol où le pouvoir dissociant est exalté par la présence du groupe furfurane.

	C. D.	F. A.	S.	C. de $FeCl^3$ à 25°.
Paraldéhyde.	11.8	0.85	ClLi soluble.	v : 42.52 μ = 18.76
Salicylaldéhyde . . .	19.2	—	$AgNo^3$ insoluble.	20.39 3.76
Aldéhyde cinnamique.	—	—	$HgCl^2$ soluble.	Solution peu conductrice.
Furfurol	3.94	—	$AgNO^3$ soluble.	45.6 20.78

Digitized by Google

21. — *Acides et dérivés.* — Ces diverses fonctions peuvent être considérées comme présentant l'addition d'un radical acétylé avec un autre groupement variable, tel que Cl (chlorures acides), OH (acides), NH^2 (amides), etc. ; le corps qui en résulte est généralement moins dissociant que ses analogues, aldéhydes, d'une part, alcools, amines, chlorures, d'autre part.

	C. D.	F. A.	S.	P. M. de $CK^3H^3O^2$(98).	C. à 25°.
CH^3CH^2OH.	25	2.11	$HgCl^2$ à 22° - 48.19 °/₀.	Acétate de K - °/₀ 1.16 - 82	ClLi - v = 5.95 - μ = 7.76
CH^3CHO. .	18.6	2	HgI^2 soluble.	—	ClLi - v = 10.4 - μ = 8.18
CH^3COOH .	10.3	1.75	$HgCl^2$ à 21° - 2.8 °/₀.	Acétate de K - °/₀ 1.1 - 66.9	ClLi - v = 7.15 - μ = 5
CH^3CONH^2.	59.2 à 77	—	$CuCl^2$ soluble.	KI - °/₀ 2.225 - 82.9 (165.5)	KCl à 100° - v = 25 - μ = 42.3
CH^3COCl .	15.5	1.06	$BiCl^3$ insoluble.	—	$FeCl^3$ bon conducteur.
$(CH^3CO)^2O$.	17.9	0.99	$BiCl^3$ soluble.	—	$FeCl^3$ peu conducteur.

Dans cette série de composés de constitution analogue, l'ordre décroissant du pouvoir dissociant paraît donc être : amides, chlorures acides, anhydrides, acides.

22. — *Éthers composés.* — Ils sont naturellement moins ionisants que les acides correspondants; ils ne fournissent de composés très dissociants qu'avec certains radicaux de substitution supplémentaires.

	C. D.	F. A.	C. de $FeCl^3$ à 25°.	
Acétate d'éthyle	6.5	0.99	v = 16.89	μ = 0.87
Oxalate d'éthyle	8.08	1	13.15	5.88
Benzoate d'éthyle . . .	6.5	1	29.54	1.55
Chloracétate d'éthyle. .	11	0.99	14 96	13.14
Valérianate d'amyle . .	—	0.99	Sol. très peu conductrice.	

Digitized by Google

23. — *Amines.* — Les composés azotés sont, à beaucoup de points de vue, analogues aux composés oxygénés correspondants. C'est ainsi que les amines, comme les alcools, sont dissociantes, mais à un moindre degré ; il en est de même de la pyridine et de la quinoléine ; au contraire, la phénylhydrazine est inactive.

Ici également, il y a décroissance du pouvoir ionisant des amines primaires aux tertiaires, et des composés asymétriques (amines aromatiques substituées) aux symétriques.

	C. D.	F. A.	S.	P. M. de CdI^2 (367).	C. de $FeCl^3$ à 25°.
Amylamine . .	4.5	—	KI insoluble.	—	$v = 5.021 - \mu = 0.21$
Dipropylamine .	2.9	—	CdI^2 soluble.	°/₀ 0.5355 — 482	—
Aniline . . .	7.5	1.36	PbI^2 à 13° — 0.5 °/₀	—	Peu conducteur.
Pyridine . . .	12.4	1.45	KI à 10° — 0.26 °/₀	°/₀ 0.79 — 395.91	$v = 6.06 - \mu = 7.96$
P. toluidine . .	5.94	—	CdI^2 soluble.	°/₀ 1 069 — 353	Peu conducteur.
Diméthylaniline .	5.07	1	$HgCl^2$ insoluble.	—	Idem.
Phénylhydrazine .	—	—	Idem.	—	Non conducteur.

24. — *Composés cyaniques.* — *a*) Les nitriles sont très dissociants, plus que les acides et même que les alcools correspondants.

	C. D.	F. A.	S. de NaI.	P. M. de $AgNO^3$ (170).	C. de NaI à 25°.
CH^3OH.	32.5	2.53	22°5 — 77.7 °/₀	CaN^2O^6 — °/₀ 0.91 — 111.5	NaI — $v = 103.55$ — $\mu = 80\ 31$
CH^3CN.	35 8	1 6	Très soluble.	$AgNO^3$ — °/₀ 1.687 — 135	NaI - $v = 123$ — $\mu = 134\ 6$
Benzonitrile.	26	1.02	Soluble.	$AgNO^3$ — °/₀ 0.79 — 243	NaI — $v = 200$ — $\mu = 15$

b) Les éthers sulfocyaniques sont bons dissociants, autant ou plus que les alcools, et peut-être même que les nitriles correspondants ; au contraire, les éthers isosulfocyaniques sont moins actifs que les alcools.

	C. D.	F. A.	S. de KI.	C. à 25°.
Alcool éthylique . .	21.7	1.8	Très soluble.	$FeCl^3$ — $v = 23.14$ — $\mu = 14.5$
Cyanure d'éthyle . .	27.2	1.77	Idem.	$AgNO^3$ — $v = 32$ — $\mu = 34.9$
Sulfo- — . .	31.2	—	Peu soluble.	$FeCl^3$ — $v = 23.19$ — $\mu = 38.24$
Isosulfo- — . .	22	—	Idem.	$FeCl^3$ — $v = 26.1$ — $\mu = 11.59$

Digitized by Google

25. — *Composés nitrés.* — Ils fournissent des solutions assez conductrices, moins que les alcools, mais plus que les phénols.

	C. D.	F. A.	S. de KI.	C. à 25°.
CH^3OH	34	2.53	A 20°5 — 16.5 °/o	LiCl à 25° — $v = 157.14$ — $\mu = 74.5$
CH^3NO^2	56.4	1.5	Insoluble.	LiCl à 25° — $v = 166.66$ — $\mu = 64.53$
C^6H^5OH	9	1.42	A 40° — 0.213 °/o	$FeCl^3$ à 40° peu conducteur.
$C^6H^5NO^2$	32.2	1.23	Soluble.	$FeCl^3$ à 40° — $v = 11.34$ — $\mu = 6.58$

Les éthers nitreux sont encore trop mal étudiés pour pouvoir leur être comparés.

Nitrite d'amyle. HgI^2 soluble. $FeCl^3$ à 25° — $v = 21.34$ — $\mu = 1.54$

26. — *Composés méthyléniques et homologues.* — Il est intéressant de comparer les composés méthyléniques à leurs homologues, les composés éthyléniques et éthylidéniques; je réunis dans le tableau suivant ceux de ces corps qui ont été étudiés jusqu'aujourd'hui.

		C. D.	F. A.	S.	C.
C. méthyléniques.	CH^2I^2	—	—	HgI^2 à 15° - 2.5 °/o.	$FeCl^3$ non conducteur.
	$CH^2(OCH^3)^2$.	2.7	—	$CuCl^2$ très soluble.	—
C. éthyléniques.	$C^2H^4Cl^2$ . . .	—	—	HgI^2 soluble.	—
	Aldéhyde . .	18.6	2	ClLi soluble.	HCl à 0° - $v = 7$ - $\mu = 0.044$
C. éthylidéniques.	$C^2H^4Cl^2$ . . .	—	1	HgI^2 à 85.5 - 1.2 °/o.	$FeCl^3$ non conducteur.
	$C^2H^4(CN)^2$ . .	57.3	2	KI soluble — $CuCl^2$ insoluble.	—
	Glycol . . .	—	2.92	$CuCl^2$ soluble.	$FeCl^3$ bon conducteur.

Digitized by Google

27. — Anhydrides : *a) Acide carbonique.* — Les dérivés de l'acide carbonique forment une autre série intéressante :

	C. D.	F. A.	S.	P. M. de Di ($CO^2CH^2COCH^3$) (445).	C.
CCl^4	2.2	1.01	$FeCl^3$ insoluble.	Acétylacétonate de Di - °/₀ 0.88 - 690	$FeCl^3$ non conducteur.
CO^2.	1.53	1.44	$SbBr^3$ peu soluble.	—	—
CS^2.	2.5	2	$FeCl^3$ insoluble.	Acétylacétonate de Di °/₀ 1.739 - 820	$AlCl^3$ non conducteur.
$CO(OC^2H^5)^2$ . .	3.15	—	$FeCl^3$ très soluble.	—	$FeCl^3$ non conducteur.
$COClOC^2H^5$ . .	—	—	$FeCl^3$ soluble.	—	$FeCl^3$ bon conducteur.
$CONH^2OC^2H^5$. .	13.6 à 60	—	KI soluble.	$CuCl^2$ °/₀ 0.46 - 131.6	—

b) Anhydride sulfurique.— Une dernière série intéressante est fournie par les dérivés de l'anhydride sulfurique.

	C. D.	F. A.	S.	C. à 25°.
SO^3	3.56	—	KBr peu soluble.	KBr non conducteur.
SO^2Cl^2. . .	8.5	0.97	RbI peu soluble.	$(C^2H^5)^4NI$ - $v = 250$ - $\mu = 16.04$
SO^2ClOH . .	—	1	KBr assez soluble.	KBr - $v = 146$ - $\mu = 23.51$
$SO^2(OH)^2$. .	96	2.8	NaBr assez soluble.	NaBr - $v = 32$ - $\mu = 203.2$
$SO^2(OCH^3)^2$.	46.5	—	CoI^2 soluble.	CoI^2 - $v = 200$ - $\mu = 5.59$

28. — *Composés halogénés.* — Les atomes halogènes ne rendent pas un composé dissociant; néanmoins certains composés halogénés des métalloïdes sont ionisants.

a) Les chlorures sont plus dissociants que les bromures.

b) Dans les composés halogénés de corps appartenant à un même

Digitized by Google

groupe de la classification périodique, le pouvoir dissociant augmente avec le poids atomique.

	C. D.	F. A.	S. de $FeCl^3$.	P M. de AsI^3 (454.5).	C.
PCl^3.	3.72	—	Peu soluble.	—	IK non conducteur.
PBr^3.	3.88	1	Assez soluble.	—	Idem.
$AsCl^3$.	12.6	1.2	Idem.	—	$(C^2H^5)^4NI$ à 25° — $v = 320$ — $\mu = 52.38$
$AsBr^3$.	8.83 à 35°	—	Peu soluble.	% 1.124 — 355	$(C^2H^5)^4NI$ à 35° — $v = 167$ — $\mu = 14.6$
$SbCl^3$.	33.2 à 75°	1.5	Assez soluble.	% 0.9522 — 107.6	KBr à 80° — $v = 200$ — $\mu = 99$
$SbBr^3$.	20.9 à 100°	1	$BiBr^3$ soluble.	% 0.9644 — 275.8	—
$BiCl^3$.	—	—	KCl soluble.	KCl non dissocié.	—

29. — *Influence de la valence.* — En comparant entre elles les données des paragraphes précédents, on voit que sont non conductrices les solutions dans les anhydrides, les sulfures et les composés halogénés au maximum; ceux au minimum peuvent l'être ou non; sont peu conductrices les solutions dans les éthers et les oxychlorures; enfin les acides et les acides-chlorures mixtes fournissent des solutions très conductrices, quelquefois plus ionisantes que les solutions aqueuses correspondantes.

L'influence prépondérante exercée par la présence d'atomes à valences non saturées se remarque également quand on compare entre eux certains composés au minimum (anhydrides et chlorures dissociants) et les composés au maximum correspondants non dissociants typiques.

	C. D.	F. A.	S.	C.
SO^2.	13.75	1.78	KI très soluble.	KI $v = 2048$ — $\mu = 126$
SO^3.	3.56	—	KI insoluble.	Solutions non conductrices.
$SOCl^2$.	9.05	1	KI peu soluble.	$(C^2H^5)^4$ NI à 25° — $v = 257$ — $\mu = 19.59$
SO^2Cl^2.	8.5	0.97	KI peu soluble.	$(C^2H^5)^4$ NI à 25° — $v = 250$ — $\mu = 16.04$
$SbCl^3$.	33.2 à 75°	1.5	$FeCl^3$ très soluble.	KBr à 80° — $v = 200$ — $\mu = 99$
$SbCl^5$.	3.78	—	KI insoluble.	$(C^2H^5)^4$ NI non conducteur.

Digitized by Google

30. — *Composés hydrogénés.* — L'atome hydrogène par lui-même n'agit pas non plus comme ionisant, mais avec certains radicaux, il donne des composés polymérisés et alors très dissociants (HFl, H^2O, NH^3); au contraire, leurs semblables non polymérisés (HCl, H^2S, H^3P) sont aussi non dissociants.

	C.D.	F.A.	S.	P. M. de KI (165.5).	C. de KI.
NH^3.	16.2	3.5	KI très soluble.	à - 34° °/₀ 1.6 - 365.4	à - 34° - $v = 74.7$ - $\mu = 173$
PH^3.	—	—	KI insoluble.	—	Sol. non conductrices.
OH^2.	81.7	4.6	Idem.	à 0° °/₀ 1.44 - 75	à 0° - $v = 646$ - $\mu = 77.8$
SH^2.	—	1.66	KI insoluble.	—	Sol. non conductrices.
FlH.	—	4.5	KFl très soluble.	—	KFl bon conducteur.
ClH.	—	1	KCl insoluble.	—	Sol. non conductrices.

Dans H^2O et NH^2, les réactions entre sels sont instantanées.

31. — *Corps simples.* — Les corps simples étudiés sont non dissociants; il en est de même des radicaux jouant un rôle similaire, tels que $(CN)^2$ et $(NO^2)^2$.

	C. D.	F. A.	S. de KBr.	C.	
Br^2.	3.18	1	Soluble.	KBr non conducteur.	
$(CN)^2$.	2.52	1	Insoluble.	$AsCl^3$	—
$(NO^2)^2$.	2.56	1.32	Idem.	ICl^3	—

32. — *Composés métalliques.* — Si nous laissons de côté les métaux à l'état libre et les sels fondus qui sortent du cadre que je me suis tracé, les composés non salins que forment les métaux lourds avec quelques radicaux, paraissent être tous non ionisants.

$Ni(CO)^4$ — F. A. = 0.9 ne dissout aucun sel et ne fournit aucune solution conductrice.

Autres constantes diélectriques : $Hg\ (C^2H^5)^2$ = 2.1 — CrO^2Cl^2 = 2.6.

Digitized by Google

VI. — Conclusions.

33. — De l'ensemble des documents réunis et de leur discussion, il résulte que :

a) Le pouvoir dissociant n'est pas une propriété simplement additive, mais subit à un haut degré l'influence spécifique des différents groupes fonctionnels que la molécule contient. On peut donc prédire grossièrement l'intensité du pouvoir dissociant, pourvu que des composés similaires à celui qu'on étudie aient déjà été examinés; mais cette évaluation ne peut être quantitative, comme celles que Thwing et Walden, par exemple, ont faite des constantes diélectriques.

b) Le parallélisme entre le pouvoir dissociant et la constante diélectrique (Nernst) trouve sa confirmation, pourvu que la comparaison ne se fasse pas entre corps trop éloignés; c'est actuellement, de toutes les constantes physiques proposées, celle qui fournit les idées les plus exactes au sujet de l'intensité du pouvoir dissociant.

Au contraire, le facteur d'association (Dutoit) ne renseigne que très approximativement au sujet du pouvoir dissociant; la seule régularité exacte qu'il présente est que tous les composés fortement polymérisés sont aussi très dissociants.

c) Un troisième critérium permet d'apprécier lequel de plusieurs corps voisins sera le plus dissociant : Walden a déjà indiqué le parallélisme existant entre la grandeur de la conductivité propre d'un dissolvant pur et son pouvoir dissociant. De même, on remarque que de plusieurs corps voisins, celui-là sera le plus dissociant qui, à l'état dissous, est le meilleur électrolyte ; exemples : l'influence de l'asymétrie de la molécule sur la dissociation et sur le pouvoir dissociant; le parallélisme entre H^2O et NH^3, opposés à H^2S et PH^3; le pouvoir ionisant propre aux sels métalliques, etc.

d) L'hypothèse de Brühl, suivant laquelle le pouvoir dissociant serait dû à la présence dans la molécule d'atomes ou radicaux non saturés, ne trouve pas sa confirmation, car on connaît bien des composés non saturés qui ne sont pas du tout dissociants; exemples : $Ni(CO)^4$, PCl^3, C^6H^6, amylène, CS^2, etc. Mais elle renferme une idée exacte : c'est que les composés non saturés sont toujours plus actifs que les corps

Digitized by Google

saturés analogues, sans que pour cela le pouvoir dissociant s'élève toujours assez pour fournir des dissolvants nettement ionisants; exemples : $SbCl^3$ (> $SbCl^5$), SO^2 (> SO^3), pyridine (> pipéridine), alcool allylique (> alcool propylique), etc.

e) Dans la prédiction des propriétés dissociantes d'un nouveau dissolvant, il faut être très prudent, car une comparaison inexacte peut conduire à des prévisions absolument erronées; mais si l'on s'en tient à la comparaison de corps similaires par la structure, la fonction chimique et le degré de polymérisation, on peut, par l'application des règles précédentes, faire quelques prédictions presque à coup sûr. C'est ainsi que, à priori, on ne doit rechercher aucun bon dissociant parmi les corps à chaîne hydrocarbonée complexe, mais s'en tenir aux premiers termes de chaque série homologue; en second lieu, on ne doit étudier à ce point de vue que quelques fonctions bien déterminées : alcools, acides, cétones et aldéhydes, amines primaires, nitriles, composés nitrés et sulfocyaniques, etc.; au contraire, les composés halogénés et hydrocarbures, éthers, amines tertiaires, etc., ne sont dissociants que dans des conditions tout à fait spéciales.

(Université libre de Bruxelles, 1905.)

NOTE DE L'AUTEUR.

Pendant l'impression de ce travail a enfin paru la seconde partie de l'importante étude de Walden [1] sur le pouvoir dissociant des dissolvants organiques; cet article traite spécialement de la conductivité à 25° de $N(C^2H^5)^4I$ en dissolution dans les liquides les plus divers et des rapports du degré de dissociation de cet électrolyte dans les différentes solutions étudiées avec la structure chimique et les propriétés physiques du dissolvant.

Les conclusions de cet auteur méritent d'être rapportées, vu la précision et l'étendue des recherches (plus de cinquante dissolvants étudiés) et l'intérêt des lois découvertes.

A. — Le *pouvoir dissociant* des divers liquides étudiés, mesuré par le degré de dissociation de $N(C^2H^5)^4I$, pris partout à la même température et à la même dilution, est *rigoureusement proportionnel à la constante*

---

[1] WALDEN, *Zeitschr. für physik. Chemie*, **54**, 129, 1906.

Digitized by Google

diélectrique du dissolvant; on trouvera une confirmation absolue de la règle de Nernst et Thomson dans le tableau suivant, emprunté au travail de Walden et donnant, pour une série de dissolvants typiques, la constante diélectrique et le degré de dissociation (α) de $N(C^2H^5)^4I$ étudié à 25°, et à une dilution (v) de 2,000 litres, ainsi que la conductivité moléculaire limite à dilution infinie ($\mu\infty$).

	C. D.	$\mu\infty$ à 25°.	α pour $v = 2{,}000$ lit.
1. Eau. H^2O	81.7	112	99 °/o
2. Formamide. $HCO.NH^2$ . . .	84.0	25	98
3. Nitrométhane. $CH^3.NO^2$. . .	38.2	120	93
4. Furfurol	36.5	50	93
5. Glycol. $(CH^2OH)^2$	34.5	8	91
6. Éther cyanacétique	26.2	28.2	87
7. Acétone. $(CH^3)^2CO$	20.7	225	80
8. Benzaldéhyde.	16.9	42.5	78
9. Cyanure de benzyle	16.7	36	79
10. Bromure d'acétyle	16.2	114	78
11. Anhydride isobutyrique. . .	13.6	42	73
12. Éther diméthylmalonique . .	10.3	> 25	41
13. Sulfure diméthylique. $(CH^3)^2S$.	6.2	Non conducteur.	Non dissocié.

On voit qu'au contraire les conductivités moléculaires limites peuvent varier dans un ordre tout différent de celui des degrés de dissociation ; de là les exceptions apparentes à la règle de Nernst, signalées par Kahlenberg, qui n'évaluait que la valeur absolue des conductivités moléculaires et non le degré de dissociation.

Si les spéculations théoriques qui font l'objet de mon article se sont toujours trouvées d'accord avec les expériences de Walden, c'est que je m'étais fait une loi de ne comparer que des dissolvants jouissant d'un certain degré de parenté et que, dans ce cas, la plupart des influences perturbatrices secondaires sont éliminées.

B. — Walden conclut de ses expériences qu'il n'existe aucune relation entre le pouvoir dissociant et le facteur d'association des liquides. Tout en admettant qu'un parallélisme absolu n'existe certainement pas, il me semble difficile de nier que parmi les dissolvants dissociants, la plupart sont fortement polymérisés ; en se basant sur les données de Walden lui-même, on voit que les dissolvants très ionisants sont aussi polymé-

Digitized by Google

risés; tels les nitriles, les alcools, les amides, etc. Mais l'inverse n'est pas vrai : il existe des corps polymérisés qui sont peu dissociants, comme l'acide acétique et l'acétaldoxime.

C. — Il résulte, en outre, des recherches de Walden que les conductivités moléculaires limites ($\mu\infty$) varient en raison inverse du coefficient de température ($C_{0-25°}$) de la conductivité; le produit de $\mu\infty$ à 25° par le coefficient de température entre 0° et 25°, de $N(C^2H^5)^4I$ dans les divers solvants, est une constante (1.30 environ); c'est ce qu'illustre d'exemples typiques le tableau suivant, également emprunté à Walden :

	$\mu\infty$ à 25°.	$C_{0-25°}$.	Produit.
1. Acétaldéhyde	200	0.0068	1.36
2. Chlorure d'acétyle . . .	172	0.008	1.38
3. Isocyanate de méthyle. .	134	0.010	1.34
4. Acétylacétone	81	0.017	1.38
5. Furfurol	50	0.027	1.35
6. Cyanure de benzyle . .	36	0.031	1.12
7. Salicylaldéhyde. . . .	25	0.047	1.18

La conclusion suivante se dégage de cet ensemble de faits : nous possédons enfin une méthode pour évaluer numériquement le pouvoir dissociant des divers liquides; il suffit de mesurer le degré de dissociation d'un même électrolyte dans les divers solvants étudiés et cela dans des conditions de température et de dilution strictement comparables; la comparaison entre les constantes diélectriques conduit absolument aux mêmes résultats. De la tentative que je viens de faire, aussi bien que de l'essai de Thwing [1] d'évaluer les constantes diélectriques en fonction de la structure chimique des liquides, il résulte que ce dernier facteur a une très grande influence, le pouvoir dissociant ne dépendant pas seulement de la composition quantitative de la molécule, mais aussi de sa structure intime.

Parmi les nombreux matériaux réunis par Walden, on pourrait trouver le sujet de comparaisons nouvelles entre le pouvoir dissociant et la structure de diverses séries de dissolvants; je me contenterai de signaler, renvoyant à l'auteur pour de plus amples renseignements, le pouvoir ionisant relativement élevé des éthers d'acides minéraux; la diminution d'intensité de cette action quand le S remplace l'O dans une

[1] Thwing, *Zeitschr. für physik. Chemie,* **14**, 286, 1894.

Digitized by Google

molécule (acide thioacétique, mercaptan éthylique, sulfure diméthylique); les propriétés intéressantes de quelques nouveaux dissolvants remarquables : hydrazine, phénylhydrazine, nitrosodiméthyline, furfurol, anhydride citraconique, épichlorhydrine et acétaldoxime.

Prague, 1er mars 1906.

Références bibliographiques.

Les nombreuses citations de documents expérimentaux qui ont été faites au cours de cet article sont empruntées à l'ensemble des travaux publiés à ce sujet.

Je crois utile de reproduire ci-dessous la bibliographie qui a été consultée, concernant : *a*) les constantes diélectriques et les facteurs d'association ; *b*) le pouvoir dissociant des dissolvants autres que l'eau.

a) Au sujet des constantes diélectriques, les travaux originaux auxquels j'ai emprunté des valeurs expérimentales sont assez nombreux.

On trouvera une bibliographie du sujet et des tables de constantes diélectriques dans Landolt et Börnstein, *Physicochemische Tabellen* (1904); consulter en outre Drude, *Z. f. phys. Ch.*, **23**, 308 (1897), qui contient un premier résumé de nos connaissances au sujet des constantes diélectriques, et Mathews, *J. of Ph. Ch.*, **9**, 641 (1905), avec une série de nouvelles déterminations et une bibliographie complète du sujet.

Comme les valeurs trouvées par la méthode de Drude sont quelquefois très différentes de celles obtenues par Nernst, on ne devra pas s'étonner de trouver dans des tableaux successifs des valeurs diverses attribuées à la constante diélectrique d'un même corps; c'est que, pour ne comparer entre elles que des valeurs trouvées par une même méthode, j'ai choisi suivant le cas celles indiquées par Nernst ou celles de Drude.

Une remarque analogue est encore plus importante à l'égard des facteurs d'association, qui varient beaucoup d'après les auteurs; voici les travaux consultés :

1. Méthode des ascensions capillaires : Ramsay et Shields, *Z. ph. Ch.*, **12**, 433; Ramsay et Aston, *J. Ch. Soc. London*, **65**, 167; Dutoit et Friderich, *Bull. Soc. ch. Paris*, **III**, **19**, 321, et *Arch. Sc. Ph. et Nat. de Genève*, IV, 9, 1900.

2. Méthode des volumes moléculaires : Traube, *Berichte*, 1894-1898.

Digitized by Google

3. Longinescu, *Ann. Sc. de l'Univ. de Jassy*, 1901 à 1903, et *J. de Ch. Ph.*, 1.

4. Vernon, *Ch. News*, **64**, 54, 1891.

5. Vaubel, *J. für pr. Ch.*, neue Folge, **69**, 1904 (contient des tables de comparaison des différentes valeurs).

b) Au sujet du pouvoir dissociant, ma table bibliographique comprend, par ordre alphabétique de noms d'auteurs, tous les travaux originaux concernant les solutions de composés minéraux dans les dissolvants autres que l'eau, parus jusqu'au 1er janvier 1906; tout travail ne se rapportant qu'à des solutions dans un dissolvant mélangé d'eau a été systématiquement écarté. Je serai très heureux de connaître toutes les lacunes qu'on voudra bien me signaler.

BIBLIOGRAPHIE.

Pour les titres de périodiques, les abréviations adoptées sont généralement celles employées dans le *Chemisches Centralblatt*.

Abegg, R. (Voir Sherril.)

Agostini (d'). (Voir Carrara.)

Alexander, Erich, Reaktionen von Salzen in Aethylacetat. Thèse, Giessen, 1899. (Résumé dans un article de Naumann.)

Alexejeff, Wl., Ueber Lösungen. (*Wied. Ann.*, **28**, 305, 1886.)

Allain le Canu, J. (Voir le Canu.)

Andrews, L. N., et Ende, C., Eine Studie der physikalischen Eigenschaften von Chlorlithium Lösungen in Amylalkohol. (*Z. ph. Ch.*, **17**, 136, 1895.)

Angström, K., Die Volumen und Dichtigkeit Aenderungen der Flüssigkeiten durch Absorption von Gasen. (*Wied. Ann.*, **33**, 223, 1888.)

Antony, U., et Magri, G., L'idrogeno solforato liquido come solvente. (*Gazzetta*, **35**, I, 206, 1905.)

Arctowski, H., Faits relatifs aux propriétés du sulfure de carbone. (*Bull. Acad. Belg.*, 364, 1894. — Traduit et reproduit dans le *Z. f. anorg. Ch.*, **6**, 255, 1894.)

— Communications sur la dissolubilité : I. De la solubilité des sels haloïdes de mercure dans le sulfure de carbone. (*Bull. Acad. Belg.*, 372, 1894. — Reproduit dans le *Z. f. anorg. Ch.*, **6**, 260, 1894.)

Digitized by Google

— II. De la solubilité de l'iode dans le sulfure de carbone et de la nature de ce phénomène de dissolution. (Reproduit dans le *Z. f. anorg. Ch.*, **6**, 394, 1894.)

— Untersuchungen über die Löslichkeit beim Erstarrungspunkt des Lösungsmittels. (*Z. f. anorg. Ch.*, **11**, 272, 1896.)

ARONSTEIN, L., et MEIHUIZEN, S. H., Recherches sur le poids moléculaire du soufre par la méthode du point d'ébullition. (*Arch. Néerl.*, **3**, 89, 1899.) (Communication préliminaire dans *Verhandl. der Kon. Akad. der Wetenschappen*, 1897-1898.)

ASSELIN, E., Action dissolvante de la glycérine sur les oléates métalliques, les oléates calcaires et le sulfate de chaux. (*C. R.*, **76**, 884, 1873.)

Mlle ASTON. (Voir DUTOIT.)

ATEN, Löslichkeit von Quecksilberchlorid in Aethylacetat und Aceton. (*Z. ph. Ch.*, **54**, 121, 1905.)

VAN AUBEL, E., Sur l'indice de réfraction des solutions. (*C. R.*, **139**, 126, 1904.)

AUGUSTIN, Dissertation. Leipzig, 1898.

AYMONET. (Voir DESAINS.)

BARGER, G., A microscopical method of determinig molecular weights. (*J. Ch. Soc. London*, **85**, 310, 1904.)

BARNES, H. T., On the molecular weight of sulphur in carbondisulfid solutions. (*J. of Ph. Ch.*, **3**, 157, 1899.)

BASSANI, V. (Voir GARELLI.)

BASSETT. (Voir JONES.)

BAUKE, FR., Die Raoultsche Gefriermethode für die moleculare Gewichtsbestimmung und ihre Nutzen für die chemische Forschung. Preisarbeit der Fr.-W. Universität. Berlin, 1890. (Referat : *Z. ph. Ch.*, 1890.)

BECKMANN, E., Ueber die Molekulargrösse des Iods, des Phosphors und des Schwefels in Lösungen. (*Z. ph. Ch.*, **5**, 76, 1890.)

— Bestimmung von Molekulargrössen nach der Siedemethode. (*Z. ph. Ch.*, **6**, 437, 1890.)

BECKMANN, E., et STOCK, A., Beiträge zur Bestimmung von Molekulargrössen. II. (*Z. ph. Ch.*, **17**, 107, 1895.)

— Molekulargewicht des Selens. (*Z. ph. Ch.*, **22**, 614, 1897.)

— Gefrierversuche zur Molekulargewichtsbestimmungen. (*Z. ph. Ch.*, **46**, 853, 1903.)

— Bestimmung von Molekulargewichte in siedenden konzentrierten Schwefelsäure. (*Z. ph. Ch.*, **53**, 129, 1905.)

BERGHOFF, V., Bestimmung der Brechungsexponenten von Schwefel und Phosphorlösungen in Kohlenstoffdisulfid nach der Prismenmethode mit Fernrohr und Skala. (*Z. ph. Ch.*, **15**, 422, 1894.)

Digitized by Google

BERTHELOT, M., Recherche thermique sur le soufre. (*C. R.*, **70**, 941, 1870.)

BERTI, P. (Voir BRUNI.)

BERTRAND, E., Liquides d'indice supérieur à 1.8. (*Bull. Soc. Minér.*, **11**, 31, 1888.)

BIANCHINI. (Voir LEVI.)

BIDDLE, H. C., The determination of molecular weights. (*Amer. Ch. J.*, **29**, 341, 1903.)

BILTZ, W., Ueber die Bestimmung der Molekulargrössen einiger anorganischen Substanzen. (*Z. ph. Ch.*, **19**, 385, 1896.)

— Beiträge zur Kenntnis der seltenen Erden. (*Lieb. Ann.*, **331**, 334, 1903.)

BŒDTKER, EYVIND, Ueber den Einfluss des Wassers über die Löslichkeit einiger Krystallwasser haltender Körper. (*Z. ph. Ch.*, **22**, 505, 1897.)

BOGUSKI, J., Sur la solubilité du soufre dans le chlorure de benzyle et sur quelques propriétés de ces solutions. (*J. Soc. Ph.-Ch. Russe*, **37**, 92, 1904.)

BOHR, CH., Ueber die Absorption von Gasen in Flüssigkeiten bei verschiedenen Temperaturen. (*Wied. Ann.*, **62**, 644, 1897.)

BOURGOIN, E., Sur la solubilité de l'iodure mercurique dans l'eau et dans l'alcool. (*Ann. Ph. Ch*, VI, **3**, 429, 1884.)

BOUTY, E., Sur la conductibilité de l'acide azotique et sur une généralisation de la loi des conductivités moléculaires. Mémoires publiés par la Société philomatique à l'occasion du centenaire de sa fondation, 1888, p. 147. (Communication préliminaire. *C. R.*, **106**, 595, 1888.)

BROWN, J., Verflüssigtes Ammoniak als Lösungsmittel, 1 vol. in-8°. Berlin, 1905.

BRÜHL, J. W., Ueber die Constitution des Wassers und die Ursache seiner Dissociationskraft. (*Berichte*, 2866, 1895, et *Z. ph. Ch.*, **18**, 514, 1895.)

— Die Rolle der Medien im Lösungsvorgange. (*Berichte*, **32**, 2326, 1899, et *Z. ph. Ch.*, **27**, 319, 1898, et **30**, 1, 1899.)

BRUNER, L., Ueber die Löslichkeit des Iods in gemischten Lösungsmitteln. (*Z ph. Ch.*, **26**, 145, 1898.)

— Ueber Nitromethan als Lösungsmittel. (*Berichte*, **36**, 3297, 1903.)

BRUNI, G., et BERTI, P., Sulle proprieta dell'ipoazotida come solvente. (*Gazzetta*, **30**, II, 151, 1900. — Communication préliminaire, *Atti*, I, 321, 1900.)

BRUNI, G., et MANUELLI, A., Sull'existenza di ioni e di molecule idrate in soluzioni. (*Gazzetta*, **35**, 448, 1905. — Résumé dans *Z. f. Electrochemie*, **10**, 600, 1904.)

— Ueber die Eigenschaften des Aethylencyanids als Lösungs- und Ionisierungsmittel. (*Z. f. Electroch.*, **11**, 860, 1905.)

DE BRUYN. (Voir LOBRY.)

BÜCHNER, E. H., Flüssige Kohlensäure als Lösungsmittel. Dissertation, Amsterdam, 1905. (*Z. ph. Ch.*, **54**, 665, 1906.)

BUCK. (Voir SCHENCK.)

Digitized by Google

BUFF, H., Ueber die Electrolyse höheren Verbindungsstufen. (*Lieb. Ann.*, **110**, 257, 1859, et *Arch. des Sc. Ph. et Nat. de Genève*, **9**, 296, 1860.)

BUNSEN, R., Gasometrische Methoden, 1 vol. in-8°.

BIJLERT (VAN), K., Einige Beobachtungen über kryoskopischem Gebiet. (*Z. ph. Ch.*, **8**, 350, 1891.)

CADY, HAMILTON P., The electrolysis and electrolytic conductivity of certain substances dissolved in liquid ammonia. (*J. of ph. Ch.*, **1**, 707, 1897.)

— Concentration cells in liquid ammonia. (*J. of ph. Ch.*, **9**, 477, 1905.) (Voir aussi FRANKLIN.)

CAILLETET, L., et COLARDEAU, E., Sur l'état de la matière au voisinage du point critique. (*C. R.*, **108**, 1280, 1889.)

CAMPETTI, A., Sulla differenza die potentiale fra li soluzioni alcooliche ed acquose di un medesimo sale. (*Atti de l'Acad. de Turin*, **29**, 62 et 228, 1893.)

— Sull'influenza del solvente sulla velocita degli ioni. (*N. Cimento*, **35**, III, 225, 1894.)

— Sulla velocita degli ioni. (*N. Cimento*, **1**, IV, 73, 1895.)

— Thèse. Turin, 1903.

CARIUS, L., Absorptiometrische Untersuchungen. (*Lieb. Ann.*, **94**, 140, 1855.)

CARRARA, G., Sul tiofosgene polimero. (*Atti*, II, 421, 1893.)

— Per la teoria della dissociazione elettrolitica in solventi diversi dell'acqua. I. Alcool metilico. (*Gazzetta*, **26**, I, 119, 1896.)

— II. Acetone. (*Gazzetta*, **27**, I, 207, 1897.)

— III. Influenza del solventi sopra i numeri di transporto. (*Gazzetta*, **33**, I, 241, 1903.)

CARRARA, G., et MINOZZI, A., Sulla colorazione degli ioni. (*Gazzetta*, **77**, II, 455, 1897.)

CARRARA, G., et LEVI, M. G., Sopra l'elettrostrizione degli ioni in solventi organici. (*Gazzetta*, **30**, II, 197, 1900, et *N. Cimento*, **12**, IV, 284, 1900.)

— Sul coefficienti di temperatura della conductivita elettrica della soluzioni in acqua e solventi organici. Influenza della soprafuzione e del massimo di densita (*Gazzetta*, **32**, II, 36, 1902. — Communication préliminaire, *Atti de l'Académie de Venise*, 61, 1901.)

CARRARA, G., et D'AGOSTINI, L., Sulla forza elettromotrica fra alcuni metalli e soluzioni dei loro sali in acqua e alcool metilico. (*Gazetta*, **35**, 132, 1905. — Réimprimé dans l'*Annuaire de la Soc. chimique de Milan*, 1905.)

CARROLL. (Voir JONES.)

CASTORO, N., Sul peso molecolare di alcuni sali inorganici. (*Gazzetta*, **28**, II, 317, 1898.)

CATTANEO, C., Coefficiente negativo di temperatura per la conducibilita elettrica delle soluzioni eteree. (*Atti*, II, 295, 1893.)

Digitized by Google

— Sulla conducibilita elettrica dei sali disciolti in glicerina. (*Atti*, II, 112, 1893.)

— Sulla conducibilita elettrica dei sali disciolti in varii solventi. (*Atti*, II, 63, 1894.)

— Considerazioni sulla conducibilita elettrica dei sali in varii solventi. (*Atti*, II, 73, 1895.)

— Dell'influenza del solventi sulla velocita degli ioni nei solventi organici. (*Atti*, II, 207, 1896.)

— Sul numero di transporto del cloro dell'acido hidroclorico in solventi diversi. (*N. Cimento*, **6**, IV, 140, 1897. — Communication préliminaire, *Atti*, I, 279, 1897.)

— Sul coefficiente di temperatura delle soluzioni di sali in mescolanze di alcool ed etere. (*N. Cimento*, **6**, IV, 356, 1897. — Communication préliminaire, *Atti*, II, 89, 1897.)

CENTNERSZWER, M., Ueber lösende und dissociierende Eigenschaften des flüssigen Cyanuresserstoffs. (*Z. ph. Ch.*, **39**, 217, 1901.)

— Ueber kritischen Temperaturen der Lösungen. (*Z. ph. Ch.*, **46**, 427, 1903.) (Voir aussi WALDEN.)

CERKEZ, S. G., Pouvoirs rotatoires des dérivés de l'acide quinique. (*C. R.*, **117**, 173, 1903.)

CHARPY, G. (Voir GAUTIER.)

CHÉNEVEAU, E., Sur l'indice de réfraction des solutions. (*C. R.*, **139**, 361, 1904.)

CHIMINELLA, V., Sulla velocita di reazione tra l'ijodura di etilia e il NO^3Ag in soluzioni nell'alcool etilico e metilico. (*Gazzetta*, **26**, II, 410, 1896. — Résumé de sa thèse, Padoue, 1895.) (Voir aussi CARRARA.)

CHRÉTIEN. (Voir GUINCHANT.)

CHRISTOMANOS, A. C., Ueber die Löslichkeit des Phosphors in Aether und Benzol. (*Z. an. Ch.*, **45**, 132, 1905.)

CIAMICIAN, J., Intorno alla teoria della dissociazione elettrolitica. (*Gazzetta*, **21**, I, 437, 1891. — Traduit dans *Z. ph. Ch.*, **6**, 403, 1890.)

CIOMMO (DI) G., Ueber die ionisierende Kraft einiger nichtleitenden organischen Flüssigkeiten. (*Phys. Z.*, **4**, 291, 1903.)

CLARKE. (Voir KASTLE.)

COBLENTZ, WEBER W., Some optical properties of iodine. I. (*Ph. Review*, **16**, 35, 1903.) — II. (**17**, 51, 1903.)

COFFETTI, G., Contributa alla conoscenza delle relazioni fra la natura e la proprieta del solvente e la sua forza ionizzatrica. Conducibilita elettrica, suoi coefficienti di temperatura in solventi organici. (*Gazzetta*, **33**, I, 53, 1903.)

COHEN, E., Die Dissociation gelöster Körper in Alkohol-Wasser gemischen. (*Z. ph. Ch.*, **25**, 1, 1898.)

Digitized by Google

COLARDEAU. (Voir CAILLETET.)

COMEY, MESSINGER A., A Dictionnary of Solubilities-Inorganic, 1 vol. Londres, 1896.

CONINCK (DE). (Voir OECHSNER DE CONINCK.)

CONNELL, A., Ueber Volta'schen Zersetzung wässriger und alkoholischer Auflösungen. (*J. f. prakt. Ch.*, **25**, I, 279, 1842. — Traduit des *Ph. Mag.*, **18**, 47, 1841, et **24**, 165, 1844.)

COSSA, A., Ueber die Löslichkeit des Schwefels. (*Berichte*, **1**, 138, 1868, et *Z. für Ch.*, **4**, 573, 1868.)

COSTA, T., Sul peso molecolare e sul potanze refrigenta del Cl^2S^2. (*Gazzetta*, **20**, 367, 1890.)

CUNDALL, TUDOR J., Dissociation of liquid nitrogenperoxyd. The influence of the solvent. (*J. Ch. Soc. London*, **67**, 794, 1895.)

DAMPIER WHETHAM. (Voir WHETHAM.)

DAWSON, MEDFORTH H., The solvent properties of mixed liquids. (*J. Ch. Soc. London*, **81**, 1086, 1902.)

DAWSON, MEDFORTH H., et GAWLER, R., The existence of polyiodides in nitrobenzene solutions. I. (*J. Ch. Soc. London*, **81**, 524, 1902.)

DAWSON, MEDFORTH H., et GOODSON, EKEL EL., II. (*J. Ch. Soc. London*, **85**, 796, 1904.) (Voir aussi VAN 'T HOFF.)

DÉLÉPINE, Solutions alcooliques d'ammoniaque. (*J. Pharmacie et Ch.*, **25**, V, 496, 1892.)

DEMPWOLFF, C., Ionenwanderung in Methylalkohol als Lösungsmittel. (*Ph. Z.*, **5**, 637, 1904.)

DENNHARDT, R., Ueber Beziehungen zwischen Fluidität und electrolytischen Leitfähigkeit von Salzlösungen. (*Wied. Ann.*, **67**, 325, 1899.)

DESAINS, P., et AYMONET, Étude des bandes froides des spectres obscurs. (*Ann. Ph. et Ch.*, **6**, V, 174, 1875. — Communication préliminaire, *C. R.*, **81**, 423.)

DEUSSEN, F. J. P. E., Ueber die Absorption von Uranylsalzen. Thèse, Erlangen, 1898.

DEVENTER (VAN), CH. M., et COHEN, Ueber Salzbildung in alkoholischer Lösung. I. (*Z. ph. Ch.*, **5**, 177, 1890.)

DEVENTER (VAN), CH. M., COHEN et REICHAR, L. TH., II. (*Z. ph. Ch.*, **8**, 536, 1891.)

DEVENTER (VAN), CH. M., et COHEN, III. (*Z. ph. Ch.*, **14**, 124, 1894.)

DEVILLE, SAINTE-CLAIRE H., Des modifications du soufre sous l'influence de la chaleur et des dissolvants. (*Ann. Ph. Ch.*, **47**, III, 94, 1856.)

DI CIOMMO. (Voir CIOMMO.)

DIVERS, E., On the union of ammonia nitrate with ammonia. (*Proc. Royal Soc.*, **21**, 109, 1872, et *Ph. Trans.*, 359, 1873.)

DORN, E., et VÖLLMER, B., Ueber die Einwirkung von Chlorwasserstoff auf metallischem Natrium bei niedere Temperaturen. (*Wied. Ann.*, **60**, 469, 1897.)

Digitized by Google

DUTOIT, P., et Mlle ASTON, E., Relation entre la polymérisation des corps liquides et leur pouvoir dissociant sur les électrolytes. (*C. R.*, **125**, 240, 1897.)

DUTOIT, P., et FRIDERICH, L., Sur la conductibilité des électrolytes dans les dissolvants organiques. (*Bl.*, **19**, III, 321, 1898.)

— Conductibilité, dissociation et propriétés des électrolytes dans les dissolvants autres que l'eau. (*J. Ch. Physique*, **1**, 617, 1904.)

DUTOIT, P., et LENER, ALEX., Conductibilité limite de quelques électrolytes binaires dans l'acétone. (*J. Ch. Physique*, **3**, 435, 1905.)

EDER, J. M., Ueber Kadmiumdoppelsalze. (*Dingler's Polytechnisches Journal*, **221**, 189, 1876. — Extrait de *Die photographische Correspondenz*, 1876, p. 831.)

EIDMANN, W., Ein Beitrag zur Erkenntnis des Verhaltens chemischer Verbindungen in nichtwässerigen Lösungen. Thèse, Gressin, 1899. (Résumé dans un article de Naumann.)

EISENSTEIN, A., Beitrag zum Studium über den Einfluss des Lösungsmittels auf die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen. Thèse, Berlin, 1902.

EMO, A. (Voir PAGLIANI.)

ENDE, C. (Voir ANDREWS.)

ERDMANN, H., et VON UNRUH, M., Molekulargewichtsbestimmung fester und flüssiger Körper im Weinhold'schen Vakuumgefässe. (*Z. anorg. Ch.*, **32**, 413, 1902.)

— Ueber gelbes Arsen. (*Z. anorg. Ch.*, **32**, 436, 1902.)

ETARD, A., Recherches expérimentales sur les solutions saturées (*Ann. Ph. Ch.*, **2**, VII, 503, 1894. — Communication préliminaire, *C. R.*, **114**, 112, 1892.)

EULER, H., Ueber den Zusammenhang zwischender dissociierenden Kraft, der Dielectricitätskonstanten und der molecularen Beschaffenheit von Flüssigkeiten. (*Z. ph Ch*, **28**, 619, 1899.)

EVERSHEIM, P., Leitfähigkeit und Dielectricitätskonstanten von Lösungen und Lösungsmittel im kritischem Zustande. (*Ph. Z*, **4**, 503, 1903.)

— Bestimmung der Leitfähigkeit bis über den kritischen Punkt. Thèse, Bonn, 1903. (Reproduit dans *Drudes Ann.*, **8**, 539, 1903.)

— Verhalten von Leitfähigkeit und Dielectricitätskonstanten einiger Salzlösungen vor und im kritischen Zustande. (*Drudes Ann.*, **13**, 492, 1904.)

FALK, K. G., et WATERS, C. E., On the action of dry hydrochloric acid gas dissolved in anhydrous benzene on dry zink. (*Amer. Ch. J.*, **31**, 398, 1904.)

FARLEY, TH., Variétés (d'après sa communication à l'Association britannique pour l'avancement des sciences). (*Monit. Scient.*, **9**, III, 685, 1879.)

FARMER. (Voir FRANKLAND.)

FARNSTEINER, K., Versuche über den Nachweis und die Trennung einzelner ungesättigten Säuren durch Fette. (*Z. Unters. Nahr.-Genuszm.*, **2**, 1, 1898. — Referat *Ch. C.*, 545, 1899.)

Digitized by Google

FAUSTI. (Voir HELBIG.)

FITZPATRICK, T. C., On the action of the solvent in electrolytic conduction. (*Ph. Mag.*, **24**, V, 377, 1887.)

FLECKENSTEIN, A., Eigenschaften von Salzlösungen in Gemischen von Alkohol und Wasser. (*Ph. Z.*, **6**, 619, 1905.)

FONZÈS-DIACON, H., Recherches sur la solubilité de quelques sels halogénés dans une série de dissolvants neutres. Thèse, Montpellier, 1893.

— Solubilité du bromure de strontium anhydre dans l'alcool et sa cristallisation dans ce solvant. (*J. de Pharmacie et de Chimie*, **1**, VI, 59, 1905.)

FORCH, C., Brechungsvermögen von Lösungen in Kohlenstoffdisulfid. (*Drudes Ann.*, **8**, 680, 1903.)

FORCRAND (DE), Sur une combinaison de l'alcool méthylique et du sulfate de cuivre. (*C. R.*, **112**, 551, 1886.)

FRANCHIMONT, A. P. N., Solubilité de quelques combinaisons mercuriques dans le benzène. (*R. Tr. Ch. Pays-Bas*, **1**, 55, 1882.)

FRANKLAND, FARADAY PERCY, et CROSBIE FARMER, R., Liquid nitrogenperoyxd as a solvent. (*J. Ch. Soc. London*, **79**, 1356, 1901.)

FRANKLIN, E. C., et KRAUS, CH. A., Liquid ammonia as a solvent. (*Amer. Ch. J.*, **20**, 820, 1898.)

— Determination of the molecular rise in the boiling-point of liquid ammonia. (*Amer. Ch. J.*, **20**, 836, 1898.)

— Metathetic reactions between certain salts in solution in liquid ammonia. (*Amer. Ch. J.*, **21**, 1, 1899.)

— The electrical conductivity of liquid ammonia solutions. I. (*Amer. Ch J.*, **23**, 277, 1900.)

— The conductivity temperature coefficient of some liquid ammonia solutions. (*Amer. Ch. J.*, **24**, 83, 1900.)

FRANKLIN, E. C., et STAFFORD, ORIN F., Reactions between acids and basic amids in liquid ammonia. (*Amer. Ch. J.*, **28**, 83, 1902.)

FRANKLIN, E. C., et CADY, H. P., On the velocities of the ions in liquid ammonia solutions. (*J. Am. Ch. Soc.*, **26**, 199, 1904, et *Electrochemical Industry*, **1**, V, 1, 1902. — Referat : *Electroch. Zeit.*, **9**, 198, 1902.)

FRANKLIN, E. C., et KRAUS, CH. A., The electrical conductivity of liquid ammonia solutions. II. (*J. Am. Ch. Soc.*, **27**, 191, 1905.)

— Reactions in liquid ammonia. (*J. Am. Ch. Soc.*, **27**, 820, 1905. — Traduit dans le *Z. anorg. Ch*, **46**, 1, 1905.)

FRENZEL, C., Ueber einige Eigenschaften des flüssigen Ammoniaks. (*Z. Electroch.*, **6**, 485, 1900.)

FRIEDERICH. (Voir DUTOIT.)

Digitized by Google

GARELLI, F., Il Br^4Sn come solvente nella determinazioni crioscopichi. (*Atti*, II, **27**, 1898.)

GARELLI, F., et BASSANI, V., Esperienze crioscopiche con i bromuri d'arsenico e d'antimonio. (*N. Cimento*, **2**, V, **42**, 1901. — Communication préliminaire, *Atti*, I, 255, 1901.)

— Esperienze crioscopiche con il ioduro di metilene. (*N. Cimento*, **2**, V, 196, 1901, et *Gazzetta*, **31**, I, 407, 1901.)

GARELLI, F., et FALCIOLA, P., Ricerche crioscopiche sopra soluzioni di gas in liquidi. (*N. Cimento*, **7**, V, 37, 1904, et *Gazetta*, **34**, II, 1, 1904. — Communication préliminaire, *Atti*, 115, 1904.)

GAUTIER, H., et CHARPY, G., Sur l'état de l'iode en dissolution. (*C. R.*, **110**, 189, 1890.)

— Sur les affinités de l'iode en solution. (*C. R.*, **111**, 645, 1890.)

GAWLER. (Voir DAWSON.)

GEIGER, M., Sulla velocita di attaco degli acidi in solventi organicl. (*Gazzetta*, **30**, I, 225, 1900.)

GÉRARDIN, A., Note sur la solubilité d'un corps dans un mélange de ses dissolvants. (*Ann. Ph. Ch.*, **5**, IV, 229, 1862. — Communication préliminaire, *C. R.*, **55**, 142.)

GERNEZ, D., Forme de l'iodure mercurique sortant de dissolution. (*Ann. Ph. Ch.*, **29**, VII, 420, 1903. — Communication préliminaire, *C. R.*, **136**, 1322, 1903.)

— Sur la forme que prend l'iodure de thallium en sortant de dissolution. (*C. R.*, **139**, 278, 1904.)

GETMAN. (Voir JONES.)

GIRAN, H., Solubilité du phosphore dans le sulfure de carbone et dans la benzine. (*J. de Phys.*, **2**, IV, 807, 1903.)

GIRARDIN, J., Faits pour servir à l'histoire technique de l'arsenic. (*J. de Pharm. et de Ch.*, **46**, III, 265, 1864.)

GLOSS, S. D., The molecular weight of orthorhombic, monoclinic and plastic sulphur in naphtalene and phosphorus by the freezing-point method. (*J. of Ph. Ch.*, **2**, 421, 1898.)

GODLEWSKI, Sur la dissociation des électrolytes dans les solutions alcooliques. (*Bull. Acad. Cracovie*, 129, 1904.)

GOLDBERG. (Voir SPERANSKY.)

GODSCHALL JOHNSON. (Voir WALKER.)

GOOCH, F. A., A method for the separation of natrium and kalium from lithium by the action of amylalkohol on the chlorides. (*Amer. Ch. J.*, **9**, 33, 1887. — Communication préliminaire, *Proc. Amer. Acad.*, **22**, 177, 1887.)

GOODSON. (Voir DAWSON.)

Digitized by Google

GOODWIN, H. M., et DE KAY-THOMSON, M., On the dielectric constant and electrical conductivity of liquid ammonia. (*Ph. Review*, **8**, 38, 1899.)

GORE, G., On the properties of liquid carbonic acid. (*J. Ch. Soc. London*, **15**, 163, 1862.)

— On the properties of liquefied hydrochloric acid gas. (*Ph. Mag.*, **29**, IV, 541, 1865. — Communication préliminaire, *Proc. Royal Soc.*, **14**, 204.)

— On chemical reactions obtained by employing anhydrous liquids as solvents. (*Ph. Mag.*, **30**, IV, 414, 1865.)

— Anhydrous hydrofluoric acid. (*Ph. Mag.*, **37**, V, 470, 1869, et *Ph. Trans.*, **59**, 173, 1869. — Communication préliminaire, *Proc. Royal Soc.*, **17**, 256, 1869.)

— On the solvent power of liquid cyanogen. (*Proc. Royal Soc.*, **20**, 67, 1872.)

— On some properties of anhydrous liquefied Ammonia. (*Ph. Mag.*, **44**, 315, 1872. — Communication préliminaire, *Proc. Royal Soc.*, **20**, 441, 1872, et **21**, 140, 1873.)

GORSKI. (Voir LASCZYNSKI.)

E. GROSCHUFF, Neutrale und säure Alkaliformiate. (*Berichte*, 1783, 1903.)

— Säure Nitrate. (*Berichte*, 1486, 1904.)

GROSMAN, H., Ueber die Verbindung der Metallrhodanide mit organischen Basen. (*Berichte*, 559, 1904.)

GROSVENOR, W. M., Some new solvents for perchromic acid. (*J. Am. Ch. Soc.*, **17**, 41, 1895.)

GUGLIELMO, G., Sull'uso dell'elettrometro nella mesura della resistenza dei liquidi col metodo dei Mance e con quello di Wheatstone e sulla resistenza di alcuni soluzioni alcooliche di potassa. (*Atti de l'Acad. de Turin*, **17**, 543, 1881.)

— Sulla tensione di vapore delle soluzioni di solfo e di fosforo nel solfuro di carbona. (*Atti dei Lincei*, I, 210, 1892.)

— Intorno ad una modificazione della lege di Raoult sulla tenzione di vapor delle soluzioni. (*Atti*, II, 290, 1893.)

GUINCHANT et CHRÉTIEN, Étude cryoscopique des dissolutions dans le sulfure d'antimoine. (*C. R.*, **138**, 1269, 1904.)

HABEL, W., Sur la constitution des électrolytes dans l'acétone. Thèse, Genève, 1899.

HAFFNER, G., Ueber die innere Reibung von alkoholischen Salzlösungen. (*Ph. Z.*, **2**, 239, 1901.)

HAGENBACH, A., Ueber electrolytische Leitung in Gase beim kritischen Punkte. (*Ph. Z.*, **1**, 405, 1900.)

— Ueber die Aenderung der Leitfähigkeit von Salzlösungen in flüssigem Schwefeldioxyd mit der Temperatur bis über den kritischen Punkt. (*Drudes Ann.*, **5**, 276, 1902.)

Digitized by Google

HAMPE, W., Ueber die electrolytische Leitungsfähigkeit der Haloïdverbindungen. (*Ch. Zeitung*, 1887, 816, 846, 904, 934, 1109 et 1158; 1888, 4, 23, 106, 122, 140 et 171.)

HANNAY, J. B., et HOGARTH, J., On the solubility of solids in gases. (*Ch. News*, **41**, 103, 1880. — Communications préliminaires, *Proc. Royal Soc.*, **29**, 324, 1879; **30**, 184 et 484, 1880.)

HANTZSCH, A., et VOGT, A., Ueber den Zustand gelöster Stoffe auf Grund vom Verteilungscoëfficient. (*Z. ph. Ch.*, **38**, 703, 1901.)

W. HARDT, Spectroscopisches Verhalten und electrische Leitfähigkeit des Cobaltchlorürs in verschiedenen Lösungsmitteln. Thèse, Erlangen, 1901.

HAYWOOD, J. K., Sulphur and Toluene. (*J. of Ph. Ch.*, **1**, 232, 1897.)

HELBIG, D., et FAUSTI, G., Studio dell'acido cloridrico liquido come solvente elettrico. (*Atti*, 30, 1904.)

HELFF, A., Molekulargewichtsbestimmungen der Verbindungen von Phosphor mit Schwefel und Schmelzpunkte von Gemengen beider Elemente. (*Z. Ph. Ch.*, **12**, 196, 1893.)

HERTZ, J., Ueber die Molekulargrösse von Schwefel, Phosphor und Iod in Lösungen. (*Z. ph. Ch.*, **6**, 358, 1890.)

HERZ, W., et KNOCH, M., Ueber Löslichkeiten in Lösungsmittelgemengen. I. (*Z. an. Ch.*, **41**, 315, 1904. — Résumé dans *Berichte der d. physik. Gesellschaft*, **6**, 221, 1904.)

— II. (*Z. an. Ch.*, **45**, 262, 1905.)

— Notiz über das Molekulargewicht des Quecksilberiodids. (*Z. an. Ch.*, **46**, 460, 1905.)

HIRSCHBERG. (Voir TAMMANN.)

HITE, H. B., A new apparatus for determining molecular weights by the boiling-point method. (*Amer. Ch. J.*, **17**, 507, 1895.)

HITTORF, W., Ueber die Wanderungen der Ionen während der Electrolyse. (*Pogg. Ann.*, **106**, 513, 1859.)

HOGARTH. (Voir HANNAY.)

HOLLAND, R. J., Ueber die Aenderung der electrischen Leitfähigkeit einer Lösung durch Zusatz von kleinen Mengen eines Nichtelectrolytes. (*Wied. Ann.*, **50**, 261, 1893.)

HOLMES. (Voir SMITH.)

HOOPER, D., The solubility of boric acid in glycerine. (*Pharm. J. and Trans.*, **13**, III, 258, 1883.)

HUGHES, R. E., Water as a catalyst. (*Ph. Mag.*, **35**, V, 531, 1893.)

HUGOT, CH., Recherches sur l'action du sodium et du potassium-ammonium sur quelques métalloïdes. (*Ann. Ph. Ch.*, **21**, VII, 1, 1900. — Résumé de la thèse de Paris n° 1033, 1900.)

Digitized by Google

HUMBURG, O., Ueber die electromagnetische Drehung der Polarisationsebene einiger Säuren und Salzen in verschiedenen Lösungsmitteln. (*Z. ph. Ch.*, **12**, 408, 1893.)

JAKOWKIN, A. A., Zur Frage über die Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Lösungmitteln. Thèse, Moscou, 1895. (Résumé dans *Z. ph. Ch.*, **18**, 585, 1895)

— Ueber die Hydrolyse des Chlors. (*Z. ph. Ch.*, **29**, 630, 1899.)

JOANNIS, A., Sur les poids moléculaires du sodium et du potassium ammonium. (*C. R.*, **115**, 520, 1892.)

JOHNSON. (Voir WALKER.)

JONES, H C., On the solution-tension of metals. (*Ph. Review*, **2**, 81, 1894. — Traduit dans *Z. ph. Ch.*, **14**, 346, 1894.)

JONES, H. C., et KING, ST. H., The dissociation of electrolytes as measured by the boiling-point method. (*Amer. Ch. J.*, **19**, 753, 1897.)

— The electrolytic dissociation of certain salts in methyl- and ethylalcohols as measured by the boiling-point method. (*Z. ph. Ch.*, **31**, 114, 1899.)

— The solution-tension of zink in ethylalkohol. (*Amer. Ch. J.*, **23**, 397, 1900.)

— The dissociation power of different solvents. A summary. (*Amer. Ch. J*, **25**, 232, 1901.)

— The molecular weights of certain salts in acetone. (*Amer. Ch. J.*, **27**, 16, 1902.)

JONES, H. C., et LINDSAY, CH. F., A study of the conductivity of certain salts in water, methyl. ethyl and propylalkohol and in mixtures of these solvents. (*Amer. Ch. J.*, **28**, 339, 1902.)

JONES, H. C., et GETMAN, FR. H., The existence of alcoholates in solutions of certain electrolytes in alcohol. (*Amer. Ch. J.*, **32**, 338, 1904.)

JONES, H. C., et BASSETT, H. P., Determination of the relative velocities of the ions of $AgNO^3$ in mixtures of the alcohols and water and on the conductivity of such mixtures. (*Amer. Ch. J.*, **32**, 409, 1904.)

JONES, H. C., et CARROLL, CH. G., A study of the conductivities of certain electrolytes in water, methyl and ethyl alcohols and mixtures of these solvents. Relation between conductivity and viscosity. (*Amer. Ch. J.*, **32**, 521, 1904.)

JUNGIUS. (Voir LOBRY DE BRUYN.)

JUST, G., Löslichkeit von Gasen in organischen Lösungsmitteln. (*Z. ph. Ch.*, **37**, 342, 1901.)

KABLUKOFF, IV., Théorie contemporaine des solutions. Thèse, Moscou, 1891. (Résumé dans *J. de la Soc. Ph. Ch. Russe*, **23**, 391, 1892, et *Z. ph. Ch.*, **4**, 432, 1889.)

KAHLENBERG, L., et LINCOLN, Z. T., The dissociation power of solvents. (*J. of Ph. Ch.*, **3**, 12, 1899.)

Digitized by Google

— Differences of potential between metals and non-aqueous solutions of their salts. I. (*J. of Ph. Ch.*, **3**, 379, 1899.)

— II. (*J. of Ph. Ch.*, **4**, 709, 1900.)

— Note on the preparation of metallic lithium. (*J. of Ph. Ch.*, **3**, 602, 1899.)

— On the electrolytic deposition of metals from non-aqueous solutions. (*J. of Ph. Ch.*, **4**, 348, 1900.)

— Differences of potential between metallic cadmium and solutions of cadmium iodide in various solvents. (*Tr. Amer. Electrochemical Soc.*, **2**, 89, 1902.)

— Instantaneous chemical reactions and the theory of electrolytic dissociation. (*J. of Ph. Ch.*, **6**, 1, 1902.)

— Nitriles as solvents in molecular weight determination. (*J. of Ph. Ch.*, **6**, 45, 1902.)

KAHLENBERG, L., et SCHLUNDT, H., Solubility, electrolytic conductivity and chemical action in liquid HCN. (*J. of Ph. Ch.*, **6**, 447, 1902.)

KAHLENBERG, L., On the electrical conductivity of solutions in sulfocyanates and mustard oils. (*Z. ph. Ch.*, **46**, 64, 1903.)

KAHLENBERG, L., et RUHOFF, O. E., On the electrolytic conductivity of solutions il amylamine. (*J. of Ph. Ch.*, **7**, 254, 1903.)

KARLS, Vermehrte Löslichkeit des Queksilberchlorids in Alkohol und Aether durch Kampher. (*Gilbert's Annalen der Physik*, **10**, 608, 1827.)

KASTLE, J. H., et CLARKE, M. E., On the effect of various solvents on the allotropic change of mercuric iodide. (*Amer. Ch. J.*, **22**, 473, 1899.)

KASTLE, J. H., et REED, J. V., On the nature of mercuric iodide in solution. (*Amer. Ch. J.*, **27**, 209, 1902.)

KAWALKI, W., Diffusionsfähigkeit einiger Electrolyte in Alkohol. (*Wied. Ann.*, **52**, 300, 1894.)

KAY THOMSON (DE), M. (Voir THOMSON.)

KERLER, ARMIN, Molekulargewichtsbestimmungen von Salzen in Methyl- und Ethylalkohol nach der Siedepunktsmethode neben Bestimmungen der molecularen Leitfähigkeit derselben Salze in obigen Lösungsmitteln und in Wasser. Thèse, Erlangen, 1894.

KING. (Voir JONES.)

KLEMENKO. (Voir TANATAR.)

KLEPL, A., Notiz über die Auflösung von entwässertem Kupfersulfat in Methylalkohol. (*J. für prakt. Ch.*, Neue Folge, **25**, 525, 1882.)

KLEVER, Das Glycerin als Lösungsmittel. (*Pharm. z. für Russland*, 1872. — Referat : *N. Jahrbuch f. Pharmacie*, **37**, 211, 1872.)

KNOCH (Voir W. HERZ.)

KOHLER, E. P., The molecular weight of aluminium compounds. (*Amer. Ch. J.*, **24**, 386, 1900.)

Digitized by Google

KOHLSCHÜTTER, V., Ueber complexe Kupferverbindungen. (*Berichte*, 1153, 1904.)

KOHLSCHÜTTER, V., et KUTSCHEROFF, M., Zur Kenntnis der Metallnitrosoverbindungen. (*Berichte*, 3049, 1904.)

KOPPEL, J., Alkoholhaltige Chromihalogenverbindungen. (*Z. f. anorg. Ch.*, **38**, 461, 1904.)

KRAFFT, F., Ueber das Sieden wässriger colloïdalen Salzlösungen. (*Berichte*, 1585, 1899)

KRAPIWIN. (Voir ZELINSKY.)

KRAUS, C. A., The electrical conductivity of solution in methylalcohol in the neighborhood of their critical point. I et II. (*Ph. Review*, **18**, 40 et 81, 1904.) (Voir aussi FRANKLIN.)

KRUGG et ELROY, MAC, (*J. of anal. and applied Ch*, **6**, 184, 1892. — Referat : *Ch. C.*, 1892.)

KRÜSS, G., et THIELE, E., Ueber den Lösungszustand des Iods. (*Z. anorg. Ch.*, **7**, 52, 1894.)

KURILOFF, B., Gleichgewichtsverhältnisse zwischen Ammoniumnitrat und Ammoniak. (*Z. ph Ch.*, **25**, 107, 1898.)

LACHMANN, A., A probable cause of the different colors of iodine solutions. (*J. Amer. Ch. Soc.*, **25**, 50, 1903.)

LANDSBERGER, W., Ein neues Verfahren der Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedemethode. (*Z. anorg. Ch.*, **17**, 422, 1898.)

LASCZYNSKI (VON), ST., Organische Flüssigkeiten als Lösungsmittel für anorganische Salze. Thèse, Berlin, 1894. (Résumé : *Berichte*, 2285, 1894.)

— Ueber die Leitfähigkeit der Lösungen einiger Salze in Aceton. (*Z. Electr.*, **2**, 55, 1895.)

LASCZYNSKI (VON), ST., et GORSKI, (VON) ST., Leitfähigkeit von Lösungen einiger Salze in Pyridin. (*Z. Electr.*, **4**, 290, 1897.)

LEBLANC, M., et ROHLAND, P., Ueber den Einfluss welcher die electrolytische Dissociation, der Wechsel des Aggregatzustandes und des Lösungsmittels auf das Lichtbrechungsvermögen einiger Stoffe ausüben. (*Z. ph. Ch.*, **19**, 251, 1896.)

LE CANU (ALLAIN), F., Sur une combinaison d'éther acétique et de chlorure mercurique. (*C. R*, **102**, 1886.)

LEGRAND, E., Sur la conductibilité électrique de certains sels et du sodium dissous dans le gaz ammoniaque liquéfié. Thèse, Paris (n° 1031), 1900. (Reproduit dans *Éclairage électrique*, **26**, 88, 1902.)

LEMME, Aceton als Lösungsmittel. Wissenschaftliche Beilage zum Jahresberichte der Realschule zu Glauchau, 1897. (Referat : *Z. ph. Ch.*, **28**, 177, 1899.)

LEMOINE, G., Recherches sur les solutions salines. (*C. R.*, **125**, 603, 1897.)

Digitized by Google

LENER, AL. (Voir DUTOIT.)

LESPIEAU R., Ébullioscopie de quelques sels en solution éthérée. (*C. R.*, **125**, 1094, 1897.)

— Études cryoscopiques faites dans l'acide cyanhydrique. (*C. R.*, **140**, I, 855, 1905.)

LEVI, G., Assorbimento dei gas in solventi organici ed in soluzioni di solventi organici. (*Gazzetta*, **31**, II, 513, 1901.)

LEVI, G., et BIANCHINI, Sul punto critico di soluzioni salini diluite. (*Gazzetta*, **35**, 132, 1905. — Communication préliminaire, *Atti*, 174, 1904.)

LEVI, G., et VOGHERA, M., Alcuni elettrolisi in aceton e in piridina. (*Gazzetta*, **35**, 277, 1905.) (Voir aussi CARRARA.)

LEY, H., Einwirkung von Pyridin auf Metallsalze. (*Berichte*, 1578, 1888.)

LEY, H., et KINEL, H., Beiträge zur Chemie des Quecksilbers. (*Berichte*, 1357, 1899.)

LEY, H., Ueber Quecksilbernitroform. Ein Beitrag zur Constitution von Salzlösungen. (*Berichte*, 973, 1905.)

LINCOLN. A. F, The electrical conductivity of non aqueous solutions. (*J. of Ph. Ch.*, **3**, 457, 1899.) (Voir aussi KAHLENBERG.)

LINDER, S. E. (Voir PICTON.)

LINDET, L, Sur de nouveaux dissolvants du chlorure d'or anhydre. (*Bull. Soc. Ch. Paris*, **45**. II, 149, 1886.)

LINDSAY. F., Thèse, Baltimore, 1902. (Résumé dans article de Jones.)

LINEBARGER, C. E., An isothermal curve of solubility of Hg and Na chlorid in acetic ester. (*Amer. Ch. J.*, **16**, 214, 1894.)

— The combination of sulphur with iodine. (*Amer. Ch. J.*, **17**, 33, 1895.)

— Applications of the Schroeder-Le Châtelier law of solubility to solutions of salts in organic liquids. (*Amer. J. of Science*, **49**, 48, 1895.)

LOBRY DE BRUYN, C. A., L'hydroxylamine. (*R. tr. ch. Pays-Bas*, **11**, 18, 1892. — Note préliminaire, *R. tr. ch. Pays-Bas*, **10**, 100, 1891.)

— Les alcools méthylique et éthylique comme dissolvants. (*R. tr. ch. Pays-Bas*, **11**, 112, 1892. — Traduit dans le *Z. ph. Ch.*, **10**, 782, 1892.)

— Darstellung und einige Eigenschaften des Hydrazinhydrats. (*Berichte*, 3086, 1895. — Note préliminaire, *R. tr. ch. Pays-Bas*, **14**, 85, 1895.)

— Sur l'hydrazine (diamine) libre. (*R. tr. ch. Pays-Bas*, **13**, 433, 1894, et **15**, 174, 1896.)

LOBRY DE BRUYN, C. A., et JUNGIUS, De toestand van hydraten van nickelsulfat in CH^4O oplossing. (*Konink. Akad. van Wetenschappen*, 154, 1903. — Développé dans le *R. tr. ch. Pays-Bas*, **22**, 407, 1903.)

LOBRY DE BRUYN, C. A., Het geleidingsvermogen van hydraten van nickelsulfat in CH^4O-oplossing. (*Konink. Akad. van Wetenschappen*, 156, 1903. — Développé dans le *R. tr. ch. Pays-Bas*, **22**, 426, 1903.)

Digitized by Google

— Voeren de jonen gedurende de electrolyse het oplossingmiddel mede? (*Kon. Akad. van Wetenschappen*, 159, 1903. — Développé dans le *R. tr. ch. Pays-Bas*, **22**, 430, 1903.)

LOBRY DE BRUYN, C. A., et WELFF, L. K., L'application de la méthode de Tyndall permet-elle la démonstration de la présence des molécules dans les dissolutions? (*R. tr. ch. Pays-Bas*, **23**, 155, 1904.)

LOEB, M., Ueber den Molekularzustand des gelösten Iods. (*Z. ph. Ch.*, **2**, 606, 1888.)

— The cristallisation of natriumjodid from alcohols. (*J. Amer. Ch. Soc.*, 1019, 1905.)

LOUISE, E., et ROUX, L., Recherches sur les poids moléculaires des composés de l'aluminium. (*Bull. Soc. Ch. Paris*, **50**, II, 500, 1888. — Communication préliminaire, *C. R.*, **107**, 600, 1888.)

LUBARSCH, O., Ueber ein neues Nitrometer und die Löslichkeit des NO in Schwefelsäure. Thèse, Halle, 1886.

MACAGNO, H., On the strength of solution of sulphur in carbondisulfid and on its application to the analysis of sulphur ores. (*Ch. News*, **43**, 192, 1881.)

MAC ELROY, K. P. (Voir KRUG.)

MAC INTOSH, D., Mercuric chloride. (*J. of Ph. Ch.*, **1**, 298, 1897.)

MAC INTOSH, D., et STEELE, B. D., On liquefied hydrides as conducting solvents. (*Proc. Royal Soc.*, **73**, 450, 1904. — Note préliminaire, *Ch. News*, **88**, 268, 1903.)

MAC INTOSH, D., Potential differences with saturated solutions. (*J. of Ph. Ch.*, **7**, 348, 1903.)

MAGRI, G. (Voir ANTONY.)

MALTBY, M. E., Methode zur Bestimmung grosser electrolytischen Widerstände. (*Z. ph. Ch.*, **18**, 134, 1895.)

MANUELLI. (Voir BRUNI.)

MARTENS, F. F., Ueber den Einfluss des Atomgewichtes auf die Eigenschwingung, Dispersion und Farbe von durchsichtigen Elementen und Verbindungen. (*Berichte der d. phys. G.*, **2**, 138, 1902.)

MATHER, W. T., A new apparatus for determining the relative velocities of ions with some results for silver ions. Thèse, Baltimore, 1901. (Résumé : *Amer. Ch. J.*, **26**, 473, 1901.)

MATHEWS, HAWARD J., On the relation between electrolytic conduction, specific inductive capacity and chemical activity of certain liquids (with a bibliography of dielectric constants). (*J. of Ph. Ch.*, **9**, 641, 1905.)

MATIGNON, C., Sur le trichlorure de néodyme. (*C. R.*, **133**, 289, 1901.)

MEIHUIZEN. (Voir ARONSTEIN.)

MEHN, C., Löslichkeit des Quecksilberiodids in Fettkörpern und einigen anderen Lösungsmitteln. (*Pharm. Journal*, **16**, 387. — Referat : *Berichte*, **19**, 8.)

Digitized by Google

MEYER, FR., Thermo-electric force of nickel nitrate in organic solvents. (*Ph. Review*, **19**, 156, 1904.)

MIDDELBERG, W., Gleichgewichte im System Bernsteinsäurenitril-Silbernitrat-Wasser. (*Z. ph. Ch.*, **43**, 311, 1903.)

MINOZZI, A., Sopra l'affinita fra alcuni acidi ed alcuni basi in alcool metilico. Esperienza volumetrica. (*Gazzetta*, **29**, I, 421, 1899.)

MITSCHERLICH, E., Die Krystallform und die isomere Zustände des Selens. (*J. f. prakt. Ch.*, **66**, 257, 1866.)

MITTASCH, ALWIN, Einige Beobachtungen über Lösungsvermögen und electrische Leitfähigkeit von flüssigem Nickelkohlenoxyd. (*Z. ph. Ch.*, **48**, 37, 1904.)

MOISSAN, H., Préparation et propriétés d'un ammonium organique, le lithium-monométhylammonium. (*C. R.*, **128**, 26, 1899.)

— Électrolyse du chlorure d'ammonium en solution dans l'ammoniaque liquéfié. (*C. R.*, **133**, 713, 1901.)

MOLDENHAUER, C., Reines Cyankalium des Handels. (*Z. für anal. Ch.*, **16**, 199, 1877.)

MOND, L., et NASINI, R., Ueber einige physikalischen Eigenschaften des Nickelcarbonyls und anderer Nickelverbindungen. (*Z. ph. Ch.*, **8**, 150, 1891.)

MÜLLER, M., Beitrag zum Verhalten von Salzen in Aceton. Thèse, Giessen, 1904. (Résumé dans un article de Naumann.)

MÜLLER, T., Sur le poids moléculaire du chlorure ferrique. (*C. R.*, **118**, 644, 1894.)

MUTHMANN, W., Untersuchungen über den Schwefel und das Selen. (*Z. für Kryst.*, **17**, 336, 1890.)

— Ueber die Werthigkeit der Ceritmetalle. (*Berichte*, 1529, 1898.)

NASINI. (Voir MOND et PATERNO.)

NAUMANN, ALEX., Ueber Reaktionen in nichtwässerigen Lösungsmitteln. (*Berichte*, 999, 1899.)

— Reaktionen von Salzen in nichtwässerigen Lösungen. (*Berichte*, 3600, 4328 et 4609. — Résumé des thèses d'Alexander, Eidman, Müller, Schröder, Schultz et Vogt.)

NERNST, W., Dielectricitätskonstante und chemisches Gleichgewicht. (*Z. ph. Ch.*, **13**, 531, 1894.)

ODDO, G., et SERRA, E., Polimerizzazione di alcuni cloroanidridi inorganiche. (*Gazzetta*, **29**, II, 318 et 331, 1899. — Communication préliminaire, *Atti*, II, 244, 1899.)

— Sul peso molecolare di alcuni elementi. (*Gazzetta*, **29**, II, 343, 1899. — Communication préliminaire, *Atti*, II, 281, 1899.)

— L'ossicloruro di fosforo come solvente in crioscopia. (*Gazzetta*, **31**, II, 138, 1901. — Communication préliminaire, *Atti*, I, 452, 1901.)

Digitized by Google

— Sul due monocloruro di iodio. (*Gazzetta*, **31**, II, 146, 1901. — Communication préliminaire, *Atti*, II, 54, 1901.)

— Sul tricloruro di iodio. (*Gazzetta*, **31**, II, 151, 1901. — Communication préliminaire. *Atti*, II, 116, 1901.)

— Sulle anidridi solforica e disolforica. (*Gazzetta*, **31**, II, 158, 1901. — Traduit dans *Bull. Soc. Ch. Paris*, **25**, 897, 1901.)

— Determinazione del peso molecolare col metodo ebullioscopie nelle sostanze volatili. Comportamento dell'iodio et di alcuni cloroanidridi volatili. (*Gazzetta*, **31**, II, 222, 1901. — Résumé dans *Atti*, I, 12, et II, 130, 1902.)

— Ebulloscopia delle sostanze volatili e sul peso molecolare di alcuni cloroanidridi inorganiche e dell'iodio. (*Gazzetta*, **32**, II, 97, 1902.)

Oddo, G., et Tealdi, M., Comportamento crioscopico dei composti alogenati degli alcuni elementi in soluzione nell'ossicloruro di fosforo. (*Gazzetta*, **33**, II, 427, 1903.)

Oechsner de Coninck, W., Recherches sur le nitrate d'uranium. 1 broch. in-8°. Paris, 1901. (Communications préliminaires, *C. R.*, **131**, 1219 et 1303, 1900.)

— Solubilité du chlorure cuivrique dans les véhicules organiques. (*C. R.*, **131**, 58, 1900.)

— Sur les solutions organiques de chlorure ferrique. (*C. R.*, **131**, 275, 1900.)

— Note sur le chlorure de cobalt. (*Bull. Acad. Belg.*, 832, 1904.)

Orndorff, W. R , et White, J., Das Molekulargewicht von Hydroperoxyd und Benzoylperoxyd. (*Z. ph. Ch.*, **12**, 63, 1893.)

Orndorff, W. R., et Terrasse, G. L., The molecular weight of sulphur. (*Amer. Ch. J.*, **18**, 173, 1896.)

Pagliani, S., et Emo, A., Sull'assorbimento del gas ammoniaco negli alcooli. (*Atti de l'Acad de Turin*, **18**, 67, 1882.)

Paterno, E., et Nasini, R., Ueber das Molekulargewicht des Schwefels, Phosphors, Broms und Iods in Lösungen. (*Berichte*, 2153, 1888.)

Eastman Patten, H., Influence of the solvent in electrolytic conduction. (*J. of Ph. Ch.*, **6**, 554, 1902.)

— Action upon metals of solutions of HCl in various solvents. (*J. of Ph. Ch.*, **7**, 153, 1903.)

— Decomposition curves of lithiumchlorid in alcohols and the electrodeposition of lithium. (*J. of Ph. Ch.*, **8**, 153, 1904.)

— On the deposition of zinc from zincchloride dissolved in aceton. (*J. of Ph. Ch.*, **8**, 483, 1904.)

— On analytical study on the deposition of aluminium from C^2H^5Br solutions. (*J. of Ph. Ch.*, **8**, 548, 1904.)

Digitized by Google

PAYEN, A., Extrait d'un mémoire sur la sulfuration du caoutchouc et sur quelques propriétés du soufre. (*C. R.*, **34**, 456, 1852.)

— Propriétés du soufre. (*C. R.*, **34**, 508, 1852.)

PEKAR, D., Das Molekulargewicht des Schwefels. (*Z. ph. Ch.*, **39**, 449, 1901.)

PESCI, L., Organische Quecksilberverbindungen des Dimethylparatoluidins. (*Z. f. anorg. Ch.*, **17**, 276, 1898.)

PFEIFFER, G., Neue Tabellen für die spezifischen gewichte der Lösungen von Schwefel in Kohlenstoffdisulfid. (*Z. an. Ch.*, **15**, 194, 1897.)

PICCINI, A., Ueber die Lösungen des Cl^3Cr . 6 aq. (*Z. an. Ch.*, **8**, 115, 1895.)

PICTET, R., Recherches expérimentales sur le point critique des liquides tenant en solution des corps solides. (*C. R.*, **120**, 64, 1895.)

PICTON, H., et LINDER, S. E., The electrical convection of certain dissolved substances. (*J. Ch. Soc. London*, **71**, 568, 1897.)

PIESSE, C. H., Solubility of Cl^2Pb in glycerine. (*J. Ch. Soc. London*, 1874. — Referat : *Berichte*, 591, 1874.)

PISSARJEWSKY. (Voir TANATAR.)

PINERNA, E., Séparation du nickel d'avec le cobalt et le fer, et du cobalt d'avec l'aluminium. (*C. R.*, **124**, 862, 1897.)

PLEUSS, R., Verteilung eines gelösten Körpers zwischen den Komponenten eines Gemisches zweier Lösungsmitteln. Thèse, Erlangen, 1902.

PLOTNIKOW, W. A., Thèse, Kiew, 1902. Solutions conductrices dans le bromure d'éthyle. (Extrait du *Zh. de la Soc. Ph. Ch. Russe*, **34**, 466, 1902.)

— Conductivité électrique des dissolutions dans le brome. (*Zh. de la Soc. Ph. Ch. Russe*, **35**, 794, 1903. — Traduit dans *Z. ph. Ch.*, **48**, 220, 1904.)

POPOFF, S. E., Expériences cryoscopiques sur les différents soufres en solution. (*Zh. de la Soc. Ph. Ch. Russe*, **35**, 642, 1903.)

RAMSAY, W., Das Molekulargewicht von Nitroperoxyd. (*Z. ph. Ch.*, **3**, 66, 1888.)

— Ueber Nitrotri- und tetraoxyd. (*Z. ph. Ch.*, **5**, 220, 1890.)

RAOULT, F. M., Loi générale de congélation des dissolutions. (*Ann. Ph. Ch.*, **2**, VI, 66, 1884.)

— Extension de la loi générale de solidification au thymol et à la naphtaline. (*C. R.*, **102**, 1307, 1886.)

— Sur les tensions de vapeur des dissolutions dans l'alcool. (*Ann. Ph. Ch*, **20**, VI, 297 et 346, 1890. — Communication préliminaire, *C. R.*, **107**, 442, 1888.)

— Cryoscopie, 1 vol. in-8°. Collection Scientia. Paris, 1901.

— Tonométrie, 1 vol. in-8°. Collection Scientia. Paris, 1900.

RATHKE, B., Beiträge zur Kenntnis des Selens. (*Lieb. Ann*, **152**, 181, 1869.)

REED. (Voir KASTLE.)

REICHARD. (Voir DEVENTER.)

Digitized by Google

Reinders, W., Ueber die Bildung und Umwandlung der Mischkrystalle von Quecksilberbromid und iodid. (*Z. ph. Ch.*, **32**, 494, 1900.)

Reitzenstein, Fr., Ueber einige Pyridinverbindungen von Metallsalze organischer Säuren. (*Z. anorg. Ch.*, **32**, 290, 1902.)

Retgers, J. W., Die Löslichkeit des Quecksilbers in Iodmethylen. (*Z. anorg. Ch.*, **3**, 252, 1893.)

— Die Löslichkeit einiger Metalljodide und Metalloïde in Iodmethylen. (*Z. anorg. Ch.*, **3**, 343, 1893. — Reproduit dans *R. tr. ch. Pays-Bas*, **12**, 228, 1893.)

— Die Darstellung schwerer Flüssigkeiten. (*Z. ph. Ch.*, **11**, 330, 1893.)

— Ueber schwere Flüssigkeiten zur Trennung von Mineralien. (*N. Jahrb. f. Miner.*, II, 185, 1899.)

Riesenfeld, E., Ueber den Molekularzustand von Iodkalium in Phenol. (*Z. ph. Ch.*, **41**, 346, 1902.)

— Bestimmung der Ueberführungszahl einiger Salze in Phenol. (*Drudes Ann.*, **8**, 609, 1903.)

Rigollot, Spectre d'absorption des solutions d'iode. (*C. R.*, **112**, 38, 1891.)

Roelofsen, J. A., On the solubility of cream of tartre in alcohol of various strenghts and at various temperatures. (*Am. Ch. J.*, **16**, 464, 1894.)

Rohland, P., Ueber einige Reaktionen in Methylalcohol und Aceton. (*Z. an. Ch.*, **18**, 322, 1898.)

— Ueber den Lösungsdruck einiger Haloïdsalze. (*Z. an Ch.*, **18**, 327, 1898.)

— Ueber einige Reaktionen in verschiedenen Lösungsmitteln. (*Ch. Zeitung*, 1078, 1898.)

— Ueber einige Reaktionen in Wasser und Aceton. (*Ch. Zeitung*, 312, 1900.) (Voir aussi **Leblanc**.)

Roloff, M., Beiträge zur Kenntnis der photochemischen Wirkung in Lösungen. (*Z. ph. Ch.*, **13**, 327, 1894.)

Bakhuis Roozeboom, H. W., Dissociation du composé $NH^4Br + 3NH3$ à l'état solide et à l'état liquide. (*R. tr. ch. Pays-Bas*, **4**, 361, 1885.)

— Solubilité du chlore dans l'oxychlorure de chrome. (*R. tr. ch. Pays-Bas*, **4**, 379, 1885.)

— Solubilité du peroxyde d'azote dans le brome. (*R. tr. ch. Pays-Bas*, **4**, 382, 1885.)

Rosenfeld, M., Zur Löslichkeit des Schwefels und des Quecksilberiodids. (*Berichte*, **13**, 1475, 1880.)

Rosenheim, A., et **Wage**, P., Ueber die Wertigkeit des Berylliums. (*Z. an. Ch.*, **15**, 283, 1897.)

Rosenheim, A., et **Loewenstamm**, W., Ueber Platinphosphorhalogenverbindungen und ihre Derivate (*Z. an. Ch.*, **37**, 394, 1903.)

Roux. (Voir **Louise**.)

Digitized by Google

RUDOLFI. (Voir RÜGHEIMER.)

RUFF, O., Ueber die Existenz des Ammoniums. (*Berichte*, **2604**, 1902.)

RÜGHEIMER, L., Bestimmung des Molekulargewichts der Metallchloride. (*Berichte*, 3030, 1903.)

— Bestimmung des Molekulargewichts unter Benützung hochsiedender Lösungsmittel. (*Lieb. Ann.*, **339**, 297, 1905.)

RÜGHEIMER, L., et RUDOLFI, E., Das Molekulargewicht der Metallchloride. (*Lieb. Ann.*, **339**, 311, 1905.)

— Das Molekulargewicht des Wismuthphosphats. (*Lieb. Ann.*, **339**, 349, 1905.)

RUHOFF. (Voir KAHLENBERG.)

SACKUR, O., Ueber die basischen Eigenschaften des vierwerthigen Oxygens. (*Berichte*, 1242, 1902.)

SAINTE-CLAIRE DEVILLE. (Voir DEVILLE.)

SAKURAI, J., Modification of Beckmann boiling-point method of determining molecular weights of substances in solution. (*J. Ch. Soc. London*, **61**, 989, 1892.)

SALVADORI, R., Dissociazione elettrolitica in relazione colle variazioni della temperatura. I. Studi crioscopichi ed ebullioscopici sopra li soluzioni acquose e in alcool metilico di alcuni cloruri. (*Gazzetta*, **26**, I, 237, 1896.)

— Sopra la forza elettromotrica di alcuni sistemi di pile a concentrazione e di pile ramo-zinco con solventi organici. (*Gazzetta*, **29**, I, 498, 1899, et *N. Cimento*, **12**, IV, 314, 1899. — Communication préliminaire, *Atti*, I, 452, 1899.)

SAUNDERS, A. P., Allotropic forms of selenium. (*J. of. Ph. Ch.*, **4**, 422, 1900.)

SCHALL, C., Ueber die Abnahme der molecularen Leitfähigkeit einiger starken organischen Säuren bei Ersatz des Lösungswassers durch Alkohol. (*Z. ph. Ch.*, **14**, 701, 1894.)

SCHENCK, R., Ueber den rothen Phosphor. (*Berichte*, 351, 1902. — Résumé dans *Z f. Electr.*, **11**, 117, 1905.)

SCHENCK, R., et BUCK, E., Ueber das Molekulargewicht des festen Phosphorwasserstoffs. (*Berichte*, 915, 1904.)

SCHLAMP, A., Zur Dissociationstheorie der Lösungen. Thèse, Giessin, 1894. (Extrait dans *Z. ph. Ch.*, **14**, 272, 1894.)

SCHLUNDT, H., On the relative velocities of the ions in solution of silvernitrat in pyridine and acetonitril. (*J. of. Ph. Ch.*, **6**, 159, 1902, et *Tr. Am. Electroch. Soc.*, **1**, 177, 1901. (Communication préliminaire. *Acad. du Wisconsin*, **27**, 12, 1901.) (Voir aussi KAHLENBERG.)

SCHNEIDER, E. A., Ueber das Verhalten der Colloïde in organischen Lösungsmitteln. (*Z. an. Ch.*, **3**, 78, 1893.)

SCHÖNROCK, O., Ueber die electromagnetische Drehung der Polarisationsebene in Flüssigkeiten und Salzlösungen. Thèse, Berlin, 1893. (Reproduit dans *Z. ph. Ch.*, **11**, 753, 1893.)

Digitized by Google

SCHRÖDER, J., Reaktionen von Salzen in Pyridin. Thèse, Giessen, 1901. (Résumé dans un article de Naumann.)

SCHRÖDER, FR., Sur le poids spécifique des solutions de chlorure mercurique dans l'eau et l'alcool. (*Zh. de la Soc. Ph. Ch. Russe,* **17**, 18, 1886.)

— Conductivité des solutions de nitrate d'ammonium dans l'ammoniaque. (*Zh. de la Soc. Ph. Ch. Russe,* **30**, 333, 1898.)

SCHULTZ, P., Verhalten von Salzen in Aceton. Thèse, Giessen, 1901. (Résumé dans un article de Naumann.)

SCHUNCKE, J., Ueber die Löslichkeit des Aethers in Wasser und wässerigem Chlorwasserstoff. (*Z. ph. Ch.,* **14**, 331, 1894.)

SEELY, CH. A., On the solvent properties of anhydrous liquid ammonia. (*Ch. News,* **22**, 217, 1870.)

— On ammonium and the solubility of metals without chemical action. (*Ch. News,* **23**, 169, 1871, et *J. of Franklin Inst.,* **61**, 110, 1871.)

SERRA. (Voir ODDO.)

SESTINI, F., Sur quelques propriétés de l'anhydride sulfureux liquide. (*Bull. Soc. Ch. Paris,* **10**, II, 226, 1868.)

SHERRILL, M. S., et ABEGG, R., Ueber die Komplexbildung der Quecksilberhaloïde. (*Z. f. Electr.,* **9**, 549, 1903.)

SKILLING, W. T., The dissociative power of H^2S. (*Am. Ch. J.,* **26**, 383, 1901.)

SKINNER, Physical properties of solutions of some metallic chlorides. (*J. Ch. Soc. London,* **61**, 339, 1892.)

SLOAN, B. E., On the solubility of iodine in arsenic trichloride. (*Ch. News,* **46**, 194, 1882.)

SMITH, A., et HOLMES, W. B., Ueber den amorphen Schwefel. (*Z. ph. Ch.,* **42**, 469, 1902.)

SOLLY, E., On the conductivity power of iodine, bromine and chlorine for electricity. (*Ph. Mag ,* **8**, III, 130, 1836.)

— Further experiments on conducting power for electricity. (*Ph. Mag.,* **8**, III, 400, 1836.)

SPERANSKY, A. B., et GOLDBERG, E. G., Électrolyse de solutions de sels métalliques dans des dissolvants organiques. (*Zh. Soc. Ph. Ch. Russe,* **32**, 797, 1900.)

STAFFORD. (Voir FRANKLIN.)

STARK, W., Conductivités dans la glycérine aqueuse. Thèse, Rostock, 1899. (Referat : *Jahrbuch der Electr.,* 1899.)

STEELE. (Voir MAC INTOSH.)

STEPHANI, M., Zur Kenntnis der Molekulargrösse anorganischer Salze in organischen Lösungsmitteln. (Thèse. Zurich, 1896. — Résumé dans Werner.)

STÖCKL, K., Messungen über die Dispersion und Absorption von Lösungen anor-

Digitized by Google

mal brechende Substanzen bis zu grosser Verdünnungen. Thèse, Munich, 1900.

STOCK. (Voir NAUMANN.)

STORTENBEKER, W., Ueber chlorjodverbindungen, namentlich in Beziehung zum Raoultschen Gesetz. (*Z. ph. Ch.*, **10**, 183, 1892.)

STRÖMHOLM, D., Molekularverbindungen von Iod. (*Z. ph. Ch.*, **44** 720, 1903.)

SULC. O., Notiz über die Löslichkeit der Quecksilberhaltigen Salze in organischen Lösungsmitteln. (*Z. an. Ch.*, **25**, 399, 1900. (Extrait de *Listy Chemicke*, **24**, 193, 1900.) (Voir aussi PAREZEK.)

TAMMANN, G., et HIRSCHBERG, W., Ueber die Wärmeausdehnung einiger Lösungen in Alkohol, Aether, Benzol und Kohlenstoffsulfid. (*Z. ph. Ch.*, **13**, 543, 1894.)

TANATAR, C., et KLEMENKO, B., Salzbildung in alkoholischen Lösung. (*Z. ph. Ch.*, **27**, 172, 1898.)

TANATAR, C., et PISSARJEWSKY, L., Recherche thermochimique au sujet de quelques réactions en solution alcoolique. (*Zh. Soc. Ph. Ch. Russe*, **29**, 185, 1897.)

TEALDI. (Voir ODDO.)

TELETOW. (Voir CENTNERSZWER.)

TERRASSE. (Voir ORNDORFF.)

THIELE, E., Spectrophotometrische Untersuchung der verschiedenfarbigen Iodlösungen. (*Z. ph. Ch.*, **16**, 147, 1895.) (Voir aussi KRÜSS.)

THOMAS, V., Action du brome sur le chlorure de thallium en présence des solvants organiques ou par voie sèche. (*Bull. Soc. Ch. Paris*, **28**, III, 481, 1902.)

THOMSEN. (Voir GOODWIN.)

TIMOFÉEV, G., Sur la question du poids moléculaire du soufre en solution. (*Zh. Soc. Ph. Ch. Russe*, **35**, 644, 1903.)

TIMOFÉEV, W., Ueber die Absorption von Wasserstoff und Oxygen in Wasser und Alkohol. (*Z. ph. Ch.*, **6**, 141, 1890.)

— Sur la chaleur de dissolution et la solubilité de quelques corps dans les alcools. (*C. R.*, **112**, 1223, 1891.)

— Études sur les chaleurs de formation de mélanges et de solutions non aqueuses. (*Bull. Inst. Polytechnique de Kiew*, **1**, 1905. — Referat dans *Ch. C.*, **429**, II, 1905.)

TITHERLEY, A. W., Sodamide and some of its substitution derivates. (*J. Ch. Soc. London*, **71**, 460, 1897.)

TOLLOCZKO, ST., Antimonchlorid in Kryoskopie. (*Z. ph. Ch.*, **30**, 705, 1899.)

— Étude sur l'emploi en cryoscopie des chlorures métalloïdiques. (*Bulletin de l'Acad. de Cracovie*, **1**, 1901, en polonais.)

TRILLING, H., Beiträge zur Praxis der Siedepunktsmethode. Bestimmungen in Amylalkohol. Thèse, Erlangen, 1895.

Digitized by Google

TYMSTRA, S., Leitfähigkeitsbestimmungen an Lösungen von Natrium in absolutem und mit Wasser verdünnstem Alkohol und in Gemischen von zwei Alkoholen. (*Z. ph. Ch.*, **49**, 345, 1904. — Communication préliminaire. *Kon. Akad. van Wetenschappen*, 166, 1904.)

URBAIN, G., Contribution à l'étude du thorium. (*Bull. Soc. Ch. Paris*, **15**, III, 347, 1896.)

VON UNRUH. (Voir ERDMANN.)

VAGT. (Voir HANTZSCH.)

VARET, R., Sur quelques combinaisons de la pyridine. (*C. R.*, **112**, 390 et **622**, 1890.)

— Action des métaux sur les sels dissous dans les liquides organiques. (*C. R.*, **114**, 224, 1891.)

VERSCHAFFELT, J., Le poids moléculaire de l'eau et de l'iode. (*Mém. couronnés de l'Acad. Belg.*, collection in-8°, **55**, 1, 1897.)

VICENTINI, G., Sulla conducibilita elettrica delle soluzioni alcooliche di alcuni cloruri. (*Acad. de Turin*, **36**, 385, 1885.)

VOGT, E., Verhalten von Cobaltchlorür, Quecksilberchlorid und Zinnchlorür in Aceton. Thèse, Giessen, 1903. (Résumé dans article de Naumann.)

VÖLLMER, B., Die moleculare electrische Leitfähigkeit von einigen alkoholischen Lösungen. Thèse, Halle, 1892. (Reproduit dans *Wied. Ann.*, **52**, 328, 1892.)

— Das electrische Verhalten einiger Lösungen von Kaliumacetat in Essigsäure. Festschrift zur hundertjährigen Jubelfeier der Fränkischen Stiftungen. Halle, 55, 1898. (Referat : *Z. ph. Ch.*, **29**, 187, 1898.) (Voir aussi DORN.)

VORLANDER, D., et VON SCHILLING, R., Molekulargewicht von Natriummalonester. (*Berichte*, 1876, 1899.)

WALDEN, P., Ueber ein neues, anorganisches, ionisierendes Lösungsmittel. (*Berichte*, 2862, 1899. — Communication préliminaire. *Bull. Acad. Saint-Pétersbourg*, 1899.)

— Ueber einige anorganische Lösungs- und Ionisierungsmittel. I. (*Z. anorg. Ch.*, **25**, 209, 1900.)

— II. (*Z. anorg. Ch.*, **29**, 371, 1902.)

WALDEN, P., et CENTNERSZWER, M., Flüssiges Schwefeldioxyd als Lösungsmittel. (*Z. anorg. Ch.*, **30**, 145, et *Z. ph. Ch.*, **39**, 513, 1902.)

WALDEN, P., Ueber die basischen Eigenschaften des Kohlenstoffs. (*Berichte*, 2018, 1902.)

— Ueber abnorme Electrolyte. (*Z. ph. Ch.*, **43**, 400, 1903.)

— Ueber organische Lösungs- und Ionisierungsmittel. I. (*Z. ph. Ch.*, **46**, 103, 1903.)

WALKER, J. W., Ionisation and chemical combination. (*J. Ch. Soc. London*, **85**, 1082, 1904.)

Digitized by Google

WALKER, J. W., MAC INTOSH, D., et ARCHIBALD, E., Ionisation and chemical combination in the liquefied halogenhydrides and hydrogensulfide. (*J. C. Soc. London*, **85**, 1098, 1904.)

WALKER, J. W., et SPENCER, A., Some compounds of aluminiumchlorid with organic substances containing oxygen. (*J. Ch. Soc. London*, **85**, 1106, 1904.)

WALKER, J. W., et GODSCHALL JOHNSON, FR. M., The electrical conductivity of some salt solutions in acetamide. (*J. Ch. Soc. London*, **87**, 1597, 1905.)

WATERS. (Voir FALK.)

WERNER, A., Ueber die Molekulargrösse anorganischer Salze. (*Z. anorg. Ch.*, **15**, 1, 1897.)

— Ueber Molekularverbindungen der Zinntetrahalogenide und der Zinnalkyle. (*Z. anorg. Ch.*, **17**, 82, 1898.)

DAMPIER WHETHAM, W. C., Ionic velocities. (*Proc. Royal Soc. London*, **52**, 283, 1892.)

— On the velocities of the ions and the relative ionisation-power of solvents. (*Ph. Mag.*, **38**, V, 392, 1894.)

— On the ionizing-power of solvents. (*Ph. Mag.*, **44**, V, 1, 1897.)

WHITE. (Voir ORNDORFF.)

WILDERMANN, M., Die Methode von Kohlrausch in ihrer Anwendung zur Untersuchung der electrischen Leitfähigkeit schwach dissociierter Körper. (*Z. ph. Ch.*, **14**, 231, 1894.)

WINKLER, CL., Die maasanalytische Bestimmung des Wassers in organischen Flüssigkeiten. (*J. für prakt. Ch.*, **91**, 209, 1864.)

WOGE. (Voir ROSENHEIM.)

WÖLFER, J., Ueber die Erhöhung des siedepunktes von absolutem Alkohol durch Lösung einiger Salze. Thèse, Halle, 1894. (Résumé dans *Wied. Ann.*, **57**, 91, 1894.)

WOLFF. (Voir LOBRY DE BRUYN.)

WOOD, R. W., Absorptionsspectren der Lösungen von Iod und Brom. (*Z. ph. Ch.*, **19**, 690, 1896.)

ZANNINOVITCH-TESSARIN, H., Dissociazione elettrolitica delle soluzioni in CH^3OH. (*Gazzetta*, **26**, I, 311, 1896. — Traduit dans *Z. ph. Ch.*, **19**, 251, 1896.)

ZECCHINI, F., Azione sullo zinco dell'acido cloridrico sciolto nei solventi organici. (*Gazzetta*, **27**, I, 466, 1897. — Communication préliminaire. *Atti*, I, 149, 1897.)

ZELINSKY, N., et KRAPIWIN, S., Ueber den electrolytischen Zustand der Lösungen von Salzen in Methylalkohol. (*Z. ph. Ch.*, **21**, 35, 1896.)

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE

DE BELGIQUE

Vingtième année. — Nos 5 et 6 — Mai et Juin 1906.

COMITÉ CENTRAL.

Extraits du procès-verbal de la séance du 14 mai 1906.

Présents : MM. H. Van Laer, président, Crismer, J. Graftiau, Lucion, Ch. Masson, Puttemans, Vandevelde et J. Wauters, secrétaire général.

* * *

Sont admis membres effectifs :

Pour la Section de Liége.

M. **Deckers, Alphonse**, chimiste, à Hermalle-sous-Huy, présenté par MM. Hassreidter et Wauters.

M. **von Winiwarter, Edmond**, docteur en sciences, assistant à l'Université de Liége, présenté par MM. de Koninck et Huybrechts.

* * *

Sont admis membres associés :

Pour la Section d'Anvers.

M. **Paul de Puydt**, chimiste, 74, rue de la Constitution, à Anvers, présenté par MM. J. de Puydt et J. Wauters.

Pour la Section de Liége.

M. **Georges Capelle**, étudiant à l'Université, 46, boulevard de la Constitution, à Liége, présenté par MM. Bartholomé et Hairs.

* * *

M. le **Président** rend compte de divers incidents qui se sont produits au Congrès de Rome.

Digitized by Google

A la suite de cette communication, le Comité a voté l'ordre du jour suivant :

Le Comité central de la Société chimique de Belgique :

Considérant que la Société chimique de Belgique (ancienne Association belge des chimistes) comprend parmi ses membres presque toutes les personnes qui s'occupent en Belgique de chimie pure et appliquée; qu'elle a pris l'initiative de l'organisation en 1894 du premier Congrès international de chimie appliquée, inaugurant ainsi l'institution de ces réunions périodiques internationales de chimistes ; qu'elle a été chargée officiellement de l'organisation locale du Congrès de Rome, comme de tous les congrès internationaux précédents ;

Considérant que MM. Proost et Watteyne, respectivement fonctionnaires aux Départements de l'Agriculture et de l'Industrie et du Travail, délégués officiels de ces administrations au Congrès de Rome, se sont crus autorisés à parler au nom de la science chimique belge, sans consulter les délégués de la Société de Belgique présents au Congrès; que ceux-ci ont prié en vain M. l'inspecteur général des mines Watteyne de laisser au banquet de clôture du Congrès la parole à la Société chimique de Belgique ;

Regrette que les fonctionnaires précités n'aient pas tenu compte des droits que possédait la Société chimique de Belgique de représenter la science belge aux cérémonies officielles du Congrès ;

Décide que le présent ordre du jour sera adressé par le bureau à M. le Ministre de l'Agriculture et à M. le Ministre de l'Industrie et du Travail.

Le Secrétaire général,

J. Wauters.

SECTION DE BRUXELLES.

Séance du 21 mars 1906.

La séance est ouverte à 8 1/2 heures, sous la présidence de M. **Wauters**.

Présents : Mlle P. Dalebroux, MM. Bardin, Chavanne, Crismer, Drapier, Fürstenhoff, J. Ghysen, Pauwels, Puttemans et Dony, secrétaire.

Excusée : Mlle Van Duuren.

M. **Maurice Drapier** fait une communication *Sur l'emploi du galvanomètre comme indicateur dans le dosage volumétrique de l'argent.* Le procédé Gay-Lussac, employé dans la plupart des Monnaies, manque

Digitized by Google

de précision, comme Stas l'a montré, par suite des conditions de précipitation du chlorure d'argent. Aussi la Monnaie de Belgique emploie-t-elle le procédé Stas, qui repose sur la précipitation du bromure, beaucoup moins soluble que le chlorure d'argent; la fin du titrage est décelée par la non-apparition du précipité; cette évaluation du terme implique une certaine habileté pratique et un temps notable.

M. Drapier a recherché si l'emploi d'un indicateur galvanométrique permet d'atteindre le résultat avec plus de rapidité et de précision. Il indique les applications principales de méthodes électriques aux opérations quantitatives de l'analyse; les unes reposent sur la détermination des potentiels, les autres sur celle des conductivités électriques. M. Drapier a utilisé le premier principe.

La force électromotrice d'une chaîne galvanique $Ph(AgNO^3aq)Ag$ grandit à mesure que la concentration en sel d'argent s'abaisse par addition d'acide bromhydrique. M. Drapier observe que si l'on considère les accroissements successifs de la force électromotrice, produits aussi par l'addition d'un même volume de liqueur bromhydrique, l'accroissement maximum se produit au moment où tout l'argent est précipité; il produit des graphiques illustrant ce phénomène : les sommets des courbes de force électromotrice décèlent, avec une évidente netteté et une exactitude de $\pm$ 0gr00005 d'argent, le terme de la précipitation.

L'électrode d'Ag fin employé doit être soumise au courant et garnie au préalable d'un dépôt d'argent électrolytique en solution cyanurée; le potentiel de l'Ag présente des particularités curieuses.

M. **le Président** remercie M. Drapier de sa communication et plusieurs membres échangent à ce propos quelques vues sur la précipitation des sels d'argent.

M. **Dony** indique qu'il a recherché antérieurement, sur la demande de M. Crismer, une méthode rapide permettant de déterminer, par une méthode électrique, l'acidité sulfurique libre des bains de sulfate cuivrique, utilisés industriellement aux fins de galvanoplastie ou d'affinage.

L'emploi d'un couple zinc-plomb permet de réaliser cette mesure, chimiquement impraticable, à l'aide d'un voltmètre à lecture directe, grâce à la variation brusque de force électromotrice du couple par alcalinisation du liquide.

M. **Vanderkelen** montre à la Section un produit d'origine américaine permettant de saponifier les graisses, à l'air libre et à température modérée, par opposition aux méthodes de l'autoclave habituellement usitées. Il expose sommairement ces procédés. Selon lui, l'utilisation des facultés saponifiantes de l'enzyme du ricin n'est pas encore pratique.

La nouvelle matière permet, au contraire, de saponifier les graisses

Digitized by Google

avec un rendement excellent, grâce à l'émulsion très fine qu'elle produit. On l'emploie en quantité faible : 0.5 °/₀. A en croire le brevet, elle serait constituée par un dérivé sulfonique associant la naphtaline ou des corps analogues et l'acide oléique.

La séance est levée à 10 1/4 heures.

Le Secrétaire,
O. Dony.

SECTION DE LIÉGE.

Séance du 8 mars 1906.

La séance est ouverte à 8 1/4 heures, sous la présidence de M. **Schoofs**, président.

Présents : MM. Beyne, Colard, de Koninck, Ghysen, Groffier, Grosjean, Huybrechts, Legrand, Lhoest, Nepper, Noaillon, Pommerenke, J. Raymond, Tilkin et Hairs, secrétaire.

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et adopté sans observation.

La parole est ensuite donnée à M. **Legrand**, qui a choisi pour objet de sa causerie : *L'enseignement philosophique dans ses rapports avec les sciences physico-chimiques.*

Notre collègue s'est proposé d'examiner si l'enseignement de la philosophie dans nos universités répondait encore aux exigences de la science moderne, si les principes que cet enseignement pose comme autant d'axiomes fondamentaux sont bien en conformité avec ce que révèle la science actuelle, et il arrive à conclure négativement.

La philosophie de l'École, comme on la désigne, se base encore sur cette distinction essentielle de la Matière et de la Force ou Énergie. M. Legrand démontre par une série d'exemples, tirés du domaine de la physico-chimie, que semblable distinction est sans valeur scientifique, que Matière et Énergie sont deux modes d'existence d'une seule et même chose et que la distinction de ces deux termes n'a qu'une valeur purement nominale.

Passant de là à la notion de la substance telle que la conçoit encore actuellement l'École, il arrive à cette conclusion, contraire à ce qu'elle enseigne, que ce que l'on désigne sous le nom de substance n'est qu'un ensemble de qualités, de propriétés, de phénomènes, et que la notion de substance dans le sens entendu en philosophie est absolument vide de sens.

Digitized by Google

Examinant ensuite la théorie de la connaissance, qui repose sur cet axiome de l'École : « Nous ne pouvons épuiser l'objet, nous ne saisissons que des rapports; nous ne connaissons qu'à la condition de ne pas tout connaître », il fait remarquer que ces propositions supposent l'existence de la substance d'après le langage philosophique, ce qui, pour l'homme de science, aboutit à la connaissance du vide, du néant.

M. Legrand établit ensuite, en prenant pour exemple un composé tel que le sel de Glauber, que la connaissance d'un objet est essentiellement progressive, qu'elle n'a pour limites que nos moyens d'investigation et non pas une proposition d'École.

La notion de l'Infini, qui pour le philosophe doit avoir un caractère positif, a, au contraire, au point de vue scientifique, un caractère négatif. D'après l'École, le Fini n'a d'existence que par sa participation à l'Infini ; il n'est connu qu'à la lumière de l'Infini.

De jolies phrases ! Seulement, pour la science, le Fini seul a une valeur réelle, et l'Infini, n'étant que la négation du Fini, est par conséquent vide de sens.

Telles sont les conclusions auxquelles conduit l'étude de ce que l'on appelle les axiomes de la métaphysique lorsqu'on applique la méthode rigoureuse de la science expérimentale, avec laquelle, déclare en terminant M. Legrand, il ne lui semble guère possible de mettre d'accord l'enseignement de la métaphysique.

Malgré son caractère abstrait et qui s'éloignait du cadre habituel des travaux de la Section, la causerie de M. Legrand a été écoutée avec beaucoup d'attention, et les idées émises ont été généralement approuvées.

L'ordre du jour étant épuisé, M. le Président lève la séance à 10 heures.

Le Secrétaire,
EUG. HAIRS.

Digitized by Google

TRAVAUX ORIGINAUX

Observations au sujet du composant « alcool » - $\overset{|}{\underset{|}{C}}$ - OH,

par Louis HENRY.

Comme l'eau dans la chimie minérale, les alcools jouent un rôle prépondérant dans la chimie organique.

On peut les diviser en deux grandes classes :

1° Ceux qui sont assimilables aux bases hydroxylées R^x - $(OH)x$ de la chimie minérale, et réagissent comme elles, avec l'acide HCl (ou HBr, HI) et avec le chlorure d'acétyle (ou d'autres chlorures acides); ce sont les alcools tertiaires - $\overset{|}{\underset{|}{C}}$ - OH.

En effet, de même que KOH donne avec HCl du KCl et H_2O, et avec le chlorure d'acétyle, du KCl et de l'acide acétique, le triméthylcarbinol, type d'alcool tertiaire, à peine dissous dans l'acide HCl fumant, s'en sépare à l'état d'éther chlorhydrique, avec production d'eau. Le chlorure d'acétyle le transforme également en éther chlorhydrique, avec production d'acide acétique libre.

2° Ceux qui sont plutôt assimilables à l'eau ; ce sont les alcools secondaires, HC - OH, et les alcools primaires, CH_2 - OH, y compris l'alcool méthylique H^3C - OH.

Ces alcools, comme l'eau, se combinent d'abord à HCl, et l'éthérification ne s'accomplit laborieusement que sous l'effort d'une chaleur plus ou moins élevée et prolongée.

Avec le chlorure d'acétyle, ces alcools (tels les alcools méthylique, éthylique, isopropylique), donnent du HCl et les éthers acétiques correspondants.

Le Na, qui attaque énergiquement les alcools primaires et secondaires, comme l'eau, n'attaque qu'assez difficilement les alcools tertiaires, et cette difficulté d'attaque rappelle l'inertie de Na vis-à-vis de NaOH, ou de K vis-à-vis de KOH.

Digitized by Google

Voici quelques applications de ces caractères différentiels :

a) Un mélange de quantités équimoléculaires d'alcool isobutylique primaire et d'alcool butylique tertiaire, traité par HCl, donne lieu à l'éthérification du tertiaire exclusivement; même résultat pour un mélange d'alcools en C_8 primaire et tertiaire.

b) Un mélange de quantités équimoléculaires d'alcool butylique primaire et d'alcool butylique tertiaire est traité par l'acide acétique et saturé de HCl ; il y a transformation de l'alcool primaire en acétate, du tertiaire en chlorure.

c) Même mélange d'alcools, traité par du chlorure d'acétyle ; mêmes résultats.

d) Mélange d'alcool butylique tertiaire et d'alcool méthylique ; sous l'action de HCl, HBr, HI, il y a éthérification exclusive du tertiaire.

e) Un mélange d'acétates d'alcools primaire et tertiaire, en C^5, est traité par HCl ; il en subit déjà à froid l'action, exclusivement dans l'acétate tertiaire, qui se transforme en chlorure.

f) L'éther mixte $(CH^3)^3 - C - O - CH_2 - CH < \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}$, sous l'action de HCl ou du chlorure d'acétyle, donne le chlorure $(CH^3)^3 - C - Cl$ et l'alcool isobutylique (ou son acétate).

g) On a discuté beaucoup, depuis longtemps, sur l'alcool pinacolique α, produit de l'hydrogénation directe de la pinacoline

$$\alpha \left\{ \begin{matrix} H^3C \\ H^3C \\ H^3C \end{matrix} \right. > C - CH . (OH) - CH^3 \qquad \text{Éb. } 121^\circ$$

que Friedel identifiait avec le diméthyl-isopropyl-carbinol β

$$\beta \left\{ \begin{matrix} H^3C \\ H^3C \end{matrix} \right. > C(OH) . CH < \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}. \qquad \text{Éb. } 117^\circ.$$

Or le HCl aq. éthérifie de suite le second, l'alcool tertiaire, et le chlorure d'acétyle le transforme aussi en son éther chlorhydrique. Tandis que l'alcool α, le secondaire, ne s'éthérifie qu'avec peine par HCl et donne un acétate bouillant à 143° par le chlorure d'acétyle.

h) Lors de l'addition de (HO)Cl à l'isobutylène, il se forme vraisemblablement les deux chlorhydrines isomères

$$\begin{matrix} CH^3 & CH^3 \\ & \vee \\ & C - OH \\ & | \\ & CH^2Cl \end{matrix} \qquad \text{et} \qquad \begin{matrix} CH^3 & CH^3 \\ & \vee \\ & C - Cl \\ & | \\ & CH^2 - OH \end{matrix}$$

L' HCl aq. fumant et le chlorure d'acétyle permettront sans doute de les séparer.

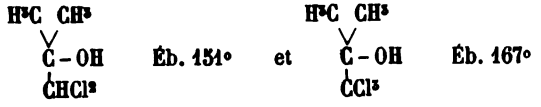
Digitized by Google

Cette action différentielle de HClaq et $CH^3 - COCl$ ne s'applique qu'aux alcools tertiaires aliphatiques *simples*, c'est-à-dire n'exerçant pas d'autre fonction que celle d'alcool. On constate en effet que le voisinage d'éléments étrangers modifie les aptitudes réactionnelles de - OH. On sait déjà que le voisinage d'un chaînon $- CH^2Cl$ déprime l'intensité du caractère alcool primaire et secondaire. Les chlorhydrines des glycols éthylénique et propylénique présentent en effet une inertie presque absolue vis-à-vis de HCl.

Il en est de même, mais à un degré moindre, pour le composant C - OH des alcools tertiaires.

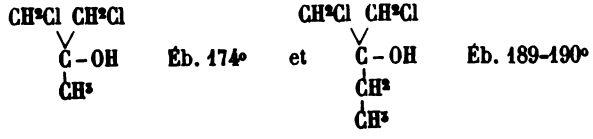
C'est ainsi que $\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix} > C < \begin{matrix}OH\\CH^2Cl\end{matrix}$ (éb. 129-130°) ne s'éthérifie avec HClaq. fumant que si on le chauffe dans l'eau tiède, en donnant $\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix} > C < \begin{matrix}CH^2Cl\\Cl\end{matrix}$ (éb. 107-109°).

L'action déprimante du Cl s'accentue à mesure qu'il s'accumule dans la molécule. Ainsi :



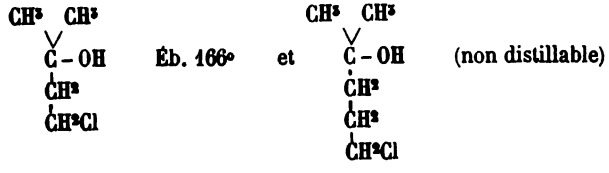
ne sont plus directement éthérifiables par HCl aq.

Deux groupements CH^2Cl équivalent, sous ce rapport, à un groupement $CHCl^2$. Ainsi :



ne s'éthérifient pas par HCl aq. fumant dans les conditions ordinaires.

Cette influence ne s'étend que dans un rayon de peu d'étendue. Elle disparaît par l'interposition d'un groupement CH^2 entre la fonction OH, alcool, et le Cl du composant éther haloïde. Ainsi :



s'éthérifient par HCl aq. avec la même facilité à peu près que les alcools tertiaires non chlorés correspondants.

Digitized by Google

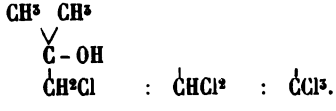
Le voisinage immédiat des groupements - C ≡ N, O = C - OH, et O = C - O - C^nH^{2n+1}, de la fonction alcool tertiaire, enlève aussi à celle-ci l'aptitude à l'éthérification chlorhydrique directe, par HCl aq. (Il faut alors PCl^5 ou PCl^3.)

Vis-à-vis du chlorure d'acétyle, de tels alcools tertiaires se comportent désormais comme les alcools primaires et secondaires, c'est-à-dire qu'ils dégagent du HCl et donnent un acétate correspondant.

L'influence de l'éloignement des groupements (CN... etc., et alcool tertiaire) n'a pu être étudiée, faute de représentants de tels groupes.

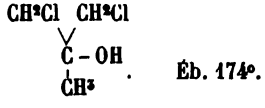
Observations finales. — J'ai dû, à l'occasion de ces études, appeler à l'existence un bon nombre d'alcools tertiaires encore inconnus. Ils ont été obtenus :

a) Par la réaction des composés organo-magnésiens sur les éthers des acides mono-, bi- et trichloracétiques; par exemple, par CH^3Mg . Br on obtient facilement les alcools tertiaires mono-, bi- et trichlorés isobutyléniques



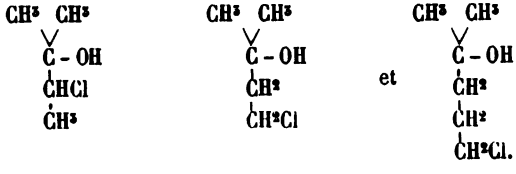
b) Il en est de même si l'on fait réagir CH^3 . Mg . Br sur la mono- ou la dichloracétone; la trichloracétone m'a manqué pour ces essais.

L'action de CH^3 . Mg . Br sur l'acétone bichlorée symétrique, qui marche très bien, conduit à



Éb. 174°.

c) La réaction de CH^3 . Mg . Br sur les éthers éthyliques des acides α et β chlorpropioniques, γ Cl butyrique conduit aux chlorhydrines tertiaires suivantes :



Digitized by Google

Ce dernier corps n'est pas distillable ; chauffé, il perd de l'H - OH et se transforme en

$$\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}>C=CH-CH^2-CH^2Cl \qquad \text{Éb. } 135^\circ$$

composé dont l'étude est à faire.

d) Le produit

$$\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}>C(OH)-CCl^3$$

de l'action de $CH^3 . Mg . Br$ sur $CCl^3 - C - O - CH^3$, est l'acétone-chloroforme de Willgerodt $\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}>C-OH-CCl^3$. C'est un liquide s'hydratant très facilement déjà à l'air humide en devenant solide.

Une méthode de synthèse d'alcools tertiaires halogénés au moyen d'organo-magnésiens,

par Mlle R. DALEBROUX et M. H. WUYTS.

La publication presque simultanée d'un mémoire de L. Henry (1) et d'une communication préliminaire de Süsskind (2), sur le même sujet, nous engage à publier ici les résultats que nous avons obtenus dans cette voie, lesquels sont d'ailleurs déjà décrits, de façon détaillée, dans une dissertation doctorale datant du mois de juin 1905 (3).

Les éthers d'acides gras halogénés réagissent avec les organo-magnésiens pour donner des complexes que l'eau décompose en alcools tertiaires halogénés. Il se forme en même temps une molécule de l'alcool contenu dans l'éther-sel.

$$\text{I.}\quad CH^2Cl.COOC^2H^5 + 2\,C^2H^5MgBr = CH^2Cl.C.\begin{matrix}OMgBr\\C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix} + C^2H^5OMgBr.$$

$$\text{II.}\left\{\begin{array}{l} CH^2Cl.CO\begin{matrix}OMgBr\\C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix} + H^2O = CH^2Cl.C.\begin{matrix}OH\\C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix} + Mg<\begin{matrix}OH\\Br\end{matrix} \\ C^2H^5OMgBr + H^2O = C^2H^5OH + Mg<\begin{matrix}OH\\Br.\end{matrix}\end{array}\right.$$

---

(1) *Comptes rendus*, **142**, 129.

(2) *Berichte*, **39**, 225.

(3) R. Dalebroux, *Dissertation présentée à l'Université libre de Bruxelles pour l'obtention du grade de docteur en sciences chimiques.*

Digitized by Google

Nous avons étudié la réaction dans les deux cas particuliers :

Chloracétate d'éthyle et éthylbromure de magnésium,

β iodopropionate d'éthyle et éthylbromure de magnésium.

Chlorométhyl-diéthyl-carbinol $CH^2Cl . C(C^2H^5)^2 . OH$.

L'addition d'une solution éthérée de chloracétate d'éthyle (1 molécule) à une solution éthérée d'éthylbromure de magnésium (3 molécules) provoque une réaction très vive; aussi doit-elle être faite très lentement et en maintenant le mélange à la température ordinaire. La masse est ensuite additionnée peu à peu d'eau froide et la couche éthérée, décantée et séchée. L'éther est finalement chassé et le résidu distillé sous pression réduite. Le rendement en carbinol chloré est très bon. Cette chlorhydrine est un liquide un peu visqueux, se colorant à peine après plusieurs mois de conservation; son odeur rappelle la monochlorhydrine de la glycérine. Nous avons dû, pour déshydrater la substance, la laisser longtemps sur chlorure de calcium.

Point d'ébullition	70° (P = 20mm)
Densité $\frac{15}{4}$	1.0267.

Analyse : trouvé en centièmes :

C	52.52	calculé pour $C^6H^{13}O$ Cl.	. . . .	52.74
H	9.78	— —	. . . .	9.52
Cl	25.71	— —	. . . .	26.00

Oxyde d'éthylène α diéthylé $CH^2 . C(C^2H^5)^2$ (O).

La transformation de la chlorhydrine en oxyde correspondant se réalise facilement en la traitant par un léger excès de potasse solide pulvérisée et distillant au bain de paraffine. Le distillat est débarrassé d'un peu de produit chloré par une seconde distillation sur un peu de potasse; il est finalement séché et fractionné.

Cet oxyde est un liquide très mobile, à odeur agréable, légèrement menthée.

Point d'ébullition	107°
Densité $\frac{15}{4}$	0.8403

Digitized by Google

Analyse : trouvé en centièmes :

C 71.65	calculé pour $C^6H^{12}O$. . .		72.00
H 12.23	—	. . .	12.00

β *iodotriéthyl-carbinol* $CH^2I . CH^2 . C(C^2H^5)^2OH$.

Cette iodhydrine a été obtenue à partir de l'éther β iodopropionique et d'éthylbromure de magnésium, en employant le mode opératoire décrit plus haut. La décomposition du complexe a été faite par de l'eau d'abord, puis par de l'eau acidulée. L'iodhydrine obtenue après avoir chassé l'éther est un liquide un peu visqueux à odeur caractéristique. Comme la distillation paraît devoir l'altérer, il est transformé directement en oxyde correspondant par distillation sur la potasse solide.

Oxyde de propylène α diéthylé $CH^2 . CH^2 . C(C^2H^5)^2$ (O).

C'est un liquide incolore, mobile, d'une odeur agréable, rappelant à la fois l'anis et la menthe.

Point d'ébullition . . . . . 128-130°

Analyse : trouvé en centièmes :

C 73.11	calculé pour $C^7H^{14}O$.		73.68
H 12.50	—	. . . . .	12.28

(Laboratoire de chimie générale du doctorat.
Université libre de Bruxelles.)

Nouveau réactif permettant de déceler la présence de pâte de bois mécanique,

par ALBERT BERGÉ.

Il existe de nombreux réactifs pour déceler la présence de pâte de bois mécanique dans le papier.

La phloroglucine en solution alcoolique additionnée d'acide chlorhydrique donne une coloration rouge très caractéristique. Malheureusement la conservation du réactif est très difficile. De plus, par son

Digitized by Google

extrême sensibilité, il indique souvent la présence de pâte de bois mécanique dans des pâtes au bisulfite dont l'épuisement imparfait n'a pas complètement isolé la cellulose.

Le sulfate d'aniline se conserve assez bien, mais la teinte jaune qu'il produit est difficile à distinguer le soir. En outre, de petites quantités de pâte de bois peuvent échapper à l'examen, car la teinte est peu visible sur des fragments isolés.

J'ai recherché s'il n'existait pas de réactif d'une conservation aisée et donnant une indication très nette.

J'ai constaté que la paranitro-aniline en solution acide donnait les résultats cherchés.

La solution se prépare de la façon suivante :

Paranitro-aniline	0gr200
Acide sulfurique à 66° Baumé	20 grammes
Eau distillée	80 —

Les papiers renfermant de la pâte de bois mécanique prennent une teinte orange tirant sur le rouge brique.

Cette coloration est très visible et se reconnaît facilement sur les fibres isolées. Au microscope, la numération des particules de bois se fait très aisément.

La paranitro-aniline offre donc cet immense avantage de déceler les fibres de bois sans donner de réaction avec la cellulose non blanchie.

Dès que cette dernière se colore en rouge brique plus ou moins foncé, on peut être certain que la cuisson du bois a été défectueuse.

La conservation du réactif est parfaite pendant de longues années; de plus, on peut opérer à la lumière artificielle, la teinte obtenue se voyant nettement avec tous les modes d'éclairage.

Analyse des cendres volcaniques tombées à Ottajano Vésuve, le 14 avril 1906,

par M. COSYNS.

Quoique l'étude des matériaux rejetés par le Vésuve au cours de sa dernière éruption n'apporte aucun fait nouveau, si ce n'est l'absence d'humidité sensible des cendres, les résultats de cette étude viennent néanmoins confirmer certaines particularités observées pendant les éruptions précédentes.

Digitized by Google

Les échantillons de cendres ont été recueillis avec grand soin par M. W. Prinz, professeur à l'Université de Bruxelles, qui a eu l'obligeance de m'en réserver une partie pour cette étude.

Le temps était sec, et la pluie qui succède généralement aux ébranlements atmosphériques n'était pas encore venue laver et entraîner les matériaux solubles.

La cendre desséchée complètement ne perd, à 110°, que 0.31 °/₀, formés de 0.28 °/₀ d'eau et 0.03 °/₀ d'acide chlorhydrique.

Par l'eau à 15°, la cendre abandonne 1.68 °/₀ de matériaux solubles formés de chlorure de sodium, de gypse, de magnésie, d'alumine, de silice soluble, de chlorure ferrique, etc.

Gypse	0.854 °/₀
Chlorure de sodium	0.761 °/₀

Le gypse semble être partiellement à l'état d'anhydrite dans la cendre, car la quantité d'eau perdue au rouge est inférieure à celle utile pour hydrater l'anhydrite. Par calcination au rouge, il perd une certaine quantité d'eau et de gaz réducteur, puis augmente légèrement en poids par suite d'oxydation des composés de fer.

L'aimant enlève à la cendre de 3 à 4 °/₀ de poussières magnétiques, se composant de :

Magnétite	Fe^3O^4.	94.5 °/₀
	T_iO^2	2.11 °/₀
$CaO.\ SiO^2$, etc..		3.4 °/₀

La liqueur lourde de Thoulet sépare la cendre en deux parties :

1° Une partie légère formée de leucite et de biotite, etc ;

2° Une partie lourde composée de grains d'augite, etc.

Analyse de la leucite.

SiO^2.	55.2
Al^2O^3	22.4
NaO et KO	20.5

Analyse de la biotite.

SiO^2.	39.8
Fe^2O^3	8.1
Al^2O^3	15.85
MgO	20.15
NaO. KO	9.5

Digitized by Google

Analyse de l'augite.

SiO^2	47.25
Fe^2O^3	22.15
CaO	17.81
Al^2O^3	5.15
MgO	8.80

Les résultats de l'analyse des cristaux d'augite, comparés aux analyses de cristaux purs, indiquent la présence de matériaux étrangers, soit à l'état d'inclusions, soit à l'état d'adhérences.

Analyse globale de la cendre lavée à l'eau.

SiO^2	48.65
Fe^2O^3	16.25
CaO	11.21
Al^2O^3	14.76
MgO	3.94
NaO	3.19
KO	2.83
MnO	0.02
Cr^2O^3	0.009
T_1O^2	0.115
Ph^2O^5	0.6
As. F. Bo. Zn. Li. Te. Cl. S	traces.

Ces résultats, interprétés d'une façon approchée, donnent : augite, 50 °/₀, leucite, 40 °/₀, biotite, magnétite, etc., 10 °/₀.

L'examen minéralogique sommaire a montré à M. Prinz, qui a bien voulu me communiquer ses observations pour cette note, que cette cendre est surtout constituée de fragments d'augite, de leucite, d'agrégats cristallins mal définis de feldspath (peu abondants), de biotite, auxquels sont associés des grains et de petits cristaux de magnétite.

Les fragments vitreux sont très rares dans la cendre tombée le 14.

Les échantillons de cendre, recueillis du 4 au 5 et du 7 au 8, envoyés à l'Université montrent une différence marquée avec celle tombée le 14. Les produits vitreux et l'humidité semblent plus abondants.

La cendre traitée par le chloroforme ou l'éther abandonne à ces dissolvants une certaine quantité de matière organique (20 milligrammes par kilogramme de cendre traitée).

Digitized by Google

Cette matière organique est un composé combustible hydrocarboné, à odeur empyreumatique, distillant vers 200° et se colorant à l'air.

C'est le composé signalé par Silvestri sous le nom de vaseline.

La cendre maintenue longtemps à la température du rouge-blanc, finit par fusionner, se boursoufle et dégage des gaz réducteurs. Un peu d'oxyde de cuivre fondu avec la cendre est réduit en cuivre métallique et oxydule.

La présence de matières organiques a été étudiée par Sylvestri, Fouqué, Moissan, etc., dans les produits du Vésuve, de l'Etna, de la montagne Pelée, etc. Ces hydrocarbures solides ne semblent jamais faire défaut et paraissent provenir de la condensation des produits volatils CH^4, C^2H^6, C^2H^4, etc., qui ont été constatés dans toutes les émanations volcaniques de la Méditerranée par Fouqué, et dans lesquels l'analyse a décelé 48 °/₀ d'hydrocarbures.

Humboldt a constaté que l'obsidienne et les laves volcaniques, chauffées au rouge vif, se boursouflent, se transforment en pierre ponce, font parfois même explosion en dégageant des gaz combustibles et réducteurs.

Ces faits remarquables, qui se sont confirmés encore dans la dernière éruption du Vésuve, semblent démontrer que l'activité volcanique est en relation plus ou moins directe avec les phénomènes chimiques qui donnent naissance à ces dégagements d'hydrocarbures et d'hydrogène, parfois très considérables, que l'on rencontre dans toutes les régions volcaniques, comme par exemple : les Salses situées au pied de l'Etna, les dégagements des Apennins, etc., dont les gaz combustibles entraînent du bitume et du pétrole jusqu'à la surface du sol ; les fontaines ardentes et les poches de pétrole, qui sont particulièrement importantes au pied de l'Elbrouz et dans la région volcanique de Bakou, ainsi que certains gisements de pétrole du Canada qui se trouvent dans une roche éruptive riche en inclusions de nodules de *carbone bitumineux* très radio-actifs. Cette roche intéressante a été décrite par M. Obalsky, inspecteur des mines du Canada, qui a eu l'amabilité de m'en procurer des échantillons caractéristiques.

Digitized by Google

Dosage du soufre contenu à l'état de sulfate de zinc dans les blendes grillées,

par V. HASSREIDTER.

Dans une récente causerie devant la Section de Liége, j'ai préconisé le mode opératoire suivant pour établir le degré de désulfuration des blendes industriellement grillées :

Transformer d'une part en H^2S le soufre restant à l'état de sulfure dans les blendes, en traitant celles-ci par une solution de chlorure stanneux dans de l'acide chlorhydrique; oxydation du H^2S en H^2SO^4, en faisant passer le gaz produit à l'ébullition à travers un tube à dix boules chargé d'acide chlorhydrique bromé, et dosage de l'acide sulfurique sous forme de $BaSO^4$ (1 partie de $BaSO^4$ = 0.1373 partie de S).

D'autre part, épuisement par l'eau d'une quantité suffisante de blende, dosage du zinc dans le produit de l'extraction aqueuse par la méthode de Schaffner (1 partie de Zn = 0.492 partie de S).

La somme centésimale des deux résultats donne le soufre considéré comme « nuisible » de la part du fabricant de zinc, ou comme « encore expugnable » de la part du producteur d'acide sulfurique.

J'ai exposé également que dans cet ordre d'idées un seul point est laissé dans l'ombre : c'est celui de l'existence de sulfates basiques de zinc dans le produit final du grillage; le soufre de ces sulfates basiques échapperait au dosage et ne pourrait donc pas faire l'objet d'une réclamation de la part du fabricant de zinc.

Quant au dosage du sulfate de zinc ($ZnSO^4$) par extraction aqueuse, une observation, du reste justifiée, a été présentée, tendant à supposer que par suite de l'action de l'oxyde de zinc sur le sulfate dissous, il pourrait y avoir formation de sulfates basiques de zinc, de sorte que la teneur réelle en $ZnSO^4$ serait trouvée trop faible.

Il restait donc à examiner si dans des conditions normales d'exécution de l'extraction aqueuse, la formation de sels basiques en quantité appréciable a lieu ou non.

Dans ce but, 12gr5 de blende grillée, préalablement débarrassée de tous les éléments solubles dans l'eau, ont été introduits dans un matras jaugé de 250 c. c., puis additionnés de 100 c. c. d'une solution de sulfate de zinc (environ 12 grammes $ZnSO^4$, 7 aq. par litre) et agités de temps à autre pendant deux heures, à froid. Après avoir rempli jusqu'au trait de jauge, 200 c. c. du liquide filtré ont été titrés au moyen de sulfure sodique,

Digitized by Google

simultanément avec 200 c. c. de la solution de sulfate de zinc préparée comme il est dit plus haut.

Pour la première des deux solutions on a employé .	23 c. c. Na^2S
Pour la seconde	23.2 —

Ce qui, exprimé en °/₀ zinc, correspond à 2.30 °/₀, respectivement à 2.32 °/₀ zinc, ou exprimé en °/₀ soufre à 1.15 °/₀, respectivement 1.16 °/₀ S.

Un second essai a été fait dans des conditions analogues, mais en présence d'une proportion de sulfate de zinc double (environ 24 grammes $ZnSO^4$, 7 aq. par litre).

Pour les 200 c. c. provenant de l'extraction aqueuse de la blende, en présence de $Zn\,SO^4$, on a employé.	44.3 c. c. Na^2S
Pour 200 c. c. de la solution type	46.0 —

Ce qui, calculé en °/₀ zinc, soluble dans l'eau, donne 4.43 °/₀ contre 4.60 °/₀ réellement présent; et exprimé en soufre, 2.21 °/₀ contre 2.28 °/₀.

On peut conclure que, réellement, la formation de sulfate basique a lieu, qu'elle peut être expérimentalement prouvée, mais que l'erreur produite dans l'application du procédé aux blendes grillées est fort négligeable.

En effet, les blendes industriellement grillées renferment rarement plus de 0.5 °/₀ de soufre à l'état de $ZnSO^4$ et il ne dépasse presque jamais 1 °/₀.

Sur l'influence de l'ammoniaque libre et des sels ammoniacaux dans le titrage du zinc d'après le procédé de Schaffner,

par A. DECKERS.

Un certain excès d'ammoniaque libre est nuisible lorsque l'on titre le zinc en solution ammoniacale au moyen du sulfure sodique et en employant du papier de plomb comme indicateur. Il est donc nécessaire de neutraliser partiellement au moyen d'acide une solution trop fortement ammoniacale; mais ce qui vaut mieux, c'est de préparer la solution type et la solution ammoniacale du minerai en employant des quantités

Digitized by Google

égales d'acide et d'ammoniaque et en évitant un trop grand excès de ce dernier réactif. Malgré les nombreuses modifications que la méthode de Schaffner a subies, aucune publication à ce sujet ne nous renseigne sur l'influence de l'ammoniaque libre et des sels ammoniacaux.

Pour élucider ces questions, j'ai fait une série d'essais.

Le premier de ces essais avait pour but d'établir en quel sens l'ammoniaque libre et les sels ammoniacaux agissent sur la solution de sulfure sodique qu'on emploie pour le titrage. Dans ce but, je me suis servi de quatre matras dans chacun desquels j'ai introduit 30 c. c. de la solution de sulfure sodique.

Ensuite, j'ai ajouté dans les matras I et III, 20 c. c. d'eau, et dans les matras II et IV, 20 c. c. d'ammoniaque.

En plus, dans les matras III et IV on a dissous 10 grammes de sulfate d'ammoniaque ; chacun des quatre matras a été couvert d'une feuille de papier de plomb.

Au bout de cinq minutes, le papier de plomb qui couvrait les matras III et IV était fortement bruni, tandis que celui des matras I et II n'avait pas changé. En employant du chlorure ammonique à la place de sulfate, les résultats ont été identiques; mais en employant seulement 5 grammes de sels ammoniacaux au lieu de 10 grammes, les teintes brunes obtenues ont été plus faibles.

Il s'ensuit que les sels ammoniacaux en solution neutre ou ammoniacale décomposent le sulfure sodique en dégageant de l'hydrogène sulfuré. Il s'ensuit aussi que l'intensité de cette réaction est proportionnelle à la quantité de sels ammoniacaux en présence.

Des essais analogues ont été faits avec du sulfure zincique fraîchement précipité et lavé :

Matras	I	0gr5	ZnS	+ 50 c. c. H^2O		
—	II	0gr5	—	+ 30	—	+ 30 c. c. NH^3
—	III	0gr5	—	+ 50	—	
—	IV	0gr5	—	+ 30	—	+ 20 c. c. NH^3.

Dans chacun des matras III et IV, on a dissous encore 10 grammes de sulfate ammonique ; les quatre matras ont été couverts de papier de plomb.

Au bout d'une demi-heure, le papier couvrant les matras I et II n'avait pas changé ; celui du n° III était légèrement bruni et celui du n° IV l'était fortement.

Une goutte de liquide prélevée du matras I et mise en contact avec du papier de plomb ne donna aucune réaction, tandis que le même essai

Digitized by Google

fait avec le contenu du matras II donna une légère, celui des matras III et IV, une forte réaction.

Ces essais ont été souvent répétés tant avec addition de sulfate qu'avec addition de chlorure ammonique, et toujours les réactions se sont manifestées dans le sens indiqué.

On peut en tirer la conséquence que *les sels ammoniacaux en solution neutre ou ammoniacale agissent sur le sulfure de zinc fraîchement précipité en dégageant de l'hydrogène sulfuré* et que *l'intensité de cette réaction augmente avec la teneur en ammoniaque libre*. Les essais faits en mettant en contact avec du papier de plomb une goutte de chacune des solutions préparées comme il est dit plus haut, tendent à prouver que même l'ammoniaque libre décompose le sulfure zincique, bien que dans une mesure très faible.

Il nous reste à déterminer jusqu'à quel point les résultats du dosage volumétrique du zinc d'après la méthode de Schaffner peuvent être influencés par les réactions dont nous venons de parler. Dans ce but, nous avons dissous dans un matras jaugé de 2 litres, 4 grammes de zinc par 60 c. c. HCl à 20° Baumé et 20 c. c. HNO^3 à 40° Baumé. Cette solution a été ensuite fortement diluée et additionnée de 400 c. c. d'ammoniaque (densité 0.925).

Après refroidissement, on a rempli jusqu'à la marque et agité le liquide pour le rendre homogène.

100 c. c. de cette solution additionnés de 100 c. c. d'eau ont été titrés au moyen de sulfure sodique comparativement à une quantité égale de la solution ammoniacale de zinc, mais contenant en plus 5 grammes de sulfate ammonique.

Lorsque l'égalité de l'intensité des deux taches brunes a été obtenue, la lecture aux burettes contenant le sulfure sodique a donné :

22cc3	Na^2S pour la solution non additionnée de sulfate ammonique				
22cc5	—	—	additionnée	—	—

Ces mêmes essais ont été répétés souvent, tant en présence de sulfate que de chlorure ammoniques, et les résultats ont été toujours approximativement les mêmes, c'est-à-dire que pour les solutions zinciques ammoniacales additionnées de 5 grammes de sel ammonique, on a employé constamment 0cc2 à 0cc3 de Na^2S en plus que pour les solutions zinciques ammoniacales sans excès de sels ammoniques pour arriver à l'égalité d'intensité des réactions au papier de plomb.

Comme, en pratique, on emploie 0gr5 de minerai à chaque titrage, l'excès de 0cc2 correspondrait à 0cc36 unité de zinc trouvé en plus qu'il n'y aurait en réalité.

Digitized by Google

Cet excès ne peut être imputable qu'à l'influence de la proportion inégale des sels ammoniacaux.

Lorsque au lieu de 5 grammes on a employé un excès de 10 grammes de sels ammoniacaux dans les essais de titrage parallèles, l'erreur causée a été de 0.6 à 0.7 unité de zinc en plus.

Nous croyons avoir démontré que l'ammoniaque libre, mais surtout *les sels ammoniacaux, ont une influence essentielle sur le résultat du titrage final*, et comme l'intensité de la réaction au papier de plomb est en rapport avec la teneur en sels ammoniacaux, il est non seulement nécessaire que la solution type et la solution du minerai renferment des quantités égales en ammoniaque et en sels ammoniacaux, mais il importe aussi que la proportion des sels ammoniacaux ne soit pas trop considérable.

C'est seulement en observant cette règle qu'il est possible d'arriver à des résultats exacts dans le titrage du zinc d'après la méthode de Schaffner.

Recherches sur les causes d'erreur dans l'application de la méthode citro-mécanique au dosage de l'acide phosphorique dans les phosphates naturels et les scories de déphosphoration,

par E. GUERRY et E. TOUSSAINT.

La méthode citro-mécanique étant couramment employée dans certains laboratoires et figurant au recueil des méthodes analytiques de convention [1], présente, au point de vue de la rapidité, de grands avantages sur la méthode au nitro-molybdate. Cependant, dans la pratique, elle nous a donné à diverses reprises des résultats erronés. En vue de rechercher les causes de ces erreurs, nous avons entrepris le travail suivant.

---

[1] *Laboratoires d'analyses de l'État et laboratoires agréés par l'État. — Méthodes de convention pour l'analyse des matières fertilisantes et des substances alimentaires du bétail, suivies par les laboratoires belges, les stations agricoles hollandaises et la station agricole du Grand-Duché de Luxembourg.* Janvier 1903.

Digitized by Google

Le *Recueil officiel des méthodes de convention* de 1903, page 13, décrit la méthode comme il suit :

« *Méthode spéciale dite citro-mécanique.* — 25 c. c. de la solution précédente (1) de phosphate, guano, poudre d'os dans l'acide nitrique ou l'eau régale sont à peu près neutralisés par l'ammoniaque. On ajoute alors 30 c. c. de citrate d'ammoniaque alcalin, formule Petermann (2), et 10 c. c. d'ammoniaque à 20 °/₀ (D. 0.92). On place sous l'agitateur et, pendant le mouvement, on verse goutte à goutte 25 c. c. de mixture magnésienne. On agite pendant une demi-heure, laisse déposer deux heures. Filtrer, laver, calciner. »

Dans les dosages qui suivent, nous nous sommes tenus avec rigueur à l'application des prescriptions de la méthode ci-dessus.

Le tableau de la page 169, indiquant les résultats obtenus par cette méthode comparativement à ceux fournis par la méthode au nitro-molybdate d'ammoniaque, donnera une idée de sa valeur.

Pour le dosage au nitro-molybdate, nous nous sommes assurés que les précipitations étaient complètes par l'essai de nos filtrats du phospho-molybdate et du phosphate ammoniaco-magnésien.

Sur les 24 échantillons examinés, quelques-uns ont été choisis spécialement à cause des accidents qu'ils ont occasionnés dans l'application de la méthode citro-mécanique.

Il résulte de ce tableau que 5 cas se sont présentés auxquels la méthode citro-mécanique n'a pu être appliquée. Dans 10 autres cas, les résultats fournis ont été absolument mauvais, supérieurs à 0.5 °/₀, ce que la pratique courante n'admet pas.

Cette méthode, telle qu'elle est indiquée dans le *Recueil officiel*, est d'autant plus dangereuse à suivre que rien parfois n'indique, au cours du travail, qu'il faille se méfier du résultat obtenu. La précipitation et la filtration du phosphate ammoniaco-magnésien marchent normalement et l'analyste n'a pas de raison de suspecter son dosage.

C'est ce qui nous est arrivé souvent et notamment pour les nos 5, 15,

---

(1) Page 11 : 5 grammes de matière + 50 c. c. HNO_3, densite 1.2, ou eau régale + 150 c. c. H_2O, ébullition une demi-heure, porté à 500 et filtré.

(2) Citrate d'ammoniaque alcalin, formule Petermann : 500 grammes d'acide citrique sont dissous dans l'ammoniaque à 20 °/₀ (densité 0.92) jusqu'à réaction neutre. (Il faut environ 700 c. c.) On amène la densité du liquide refroidi à 1.09 à 15° en ajoutant de l'eau.

On ajoute par litre 50 c. c. d'AzH_3 à 20 °/₀ (densité 0.92), agite, laisse reposer quarante-huit heures et filtre. La densité du réactif achevé est de 1.082 à 1.083. Le volume du liquide est d'environ 1500 c. c.

Digitized by Google

TABLEAU I.

NUMÉROS.	NATURE de l'échantillon.	PAR CITRO-MÉCANIQUE.		PAR NITROMOLYBDATE.		DIFFÉRENCE en plus par C. M. en P_2O_5 °/o.
		Pyrophosphate.	P_2O_5 °/o.	Pyrophosphate.	P_2O_5 °/o.	
1	Scorie.	n'a pas filtré.		0 0406	10.39	—
2	Id.	0.0706	18.07	0 0717	18.36	—
3	Phosphate.	0.0836	21.40	0.0805	20.61	0.79
4	Id.	0.1045	26.75	0.1026	26.27	0.48
5	Id.	0.1058	27.08	0 1000	25.60	1.48(2)
6	Scorie.	n'a pas filtré (1).		0.0430	11.01	—
7	Id.	0.0626	16 03	0 0624	15.97	—
8	Phosphate.	0.0956	24.47	0.0924	23.65	0.82
9	Id.	0.0977	25.01	0.0947	24.24	0.77
10	Scorie.	n'a pas filtré.		0.0400	10.24	—
11	Id.	idem.		0.0387	9.91	—
12	Id.	0.0646	16.54	0.0642	16.44	0.10
13	Id.	0.0578	14.80	0.0573	14.67	0.13
14	Id.	0.0633	16.40	0 0626	16.03	0.37
15	Id.	0.0729	18.66	0.0686	17.56	1.10(2)
16	Craie phosphatée.	0.0445	11 39	0.0452	11.57	—
17	Id.	0.0709	18.14	0.0694	17.77	0.37
18	Phosphate.	0.0828	21.20	0 0794	20.33	0.87
19	Id.	0.1014	25.93	0.0955	24.45	1.48(2)
20	Scorie.	0.0659	16.87	0.0652	16.70	0.17
21	Id.	n'a pas filtré.		0.0662	16.95	—
22	Phosphate.	0.0950	24.32	0 0920	23.55	0.77(2)
23	Id.	0.0945	24 19	0.0925	23.68	0.51(2)
24	Id.	0.0947	24.24	0.0922	23.60	0.64(2)

(1) La solution 6 se trouble aussitôt après addition de citrate et d'ammoniaque.
(2) A bien filtré.

Digitized by Google

19, 22, 23 et 24 du tableau ci-contre. La précipitation d'autres matières que le phosphate ammoniaco-magnésien revêt donc parfois un caractère tellement insidieux, qu'elle passe inaperçue. En général cependant, ce n'est pas le cas : un précipité obtenu par cette méthode, lorsqu'il est souillé par une précipitation étrangère, filtre ordinairement de plus en plus lentement, et la filtration finit souvent par s'arrêter tout à fait. De plus, l'aspect d'un précipité impur le signale souvent à l'attention. Ou bien il est très fin et se dépose difficilement, ou bien il est en gros grumeaux d'aspect gélatineux et s'amasse immédiatement au fond du vase quand on le retire de l'agitateur. Il va de soi que la plus ou moins grande quantité de substances étrangères qui se précipitent en même temps que le phosphate ammoniaco-magnésien, accentue ou atténue ces différences d'aspect du précipité.

CHAPITRE Ier.

Recherche des causes d'erreur.

Un échantillon de phosphate nous ayant donné les résultats suivants :

Par citro-mécanique	P_2O_5 % = 25.93
Par le nitro molybdate. . . .	P_2O_5 % = 24.45
DIFFÉRENCE.	1.48

nous avons fait l'analyse du pyrophosphate obtenu par citro-mécanique, ce qui nous a donné :

$$SiO_2 = 0.0039$$
$$F_2O_3 + Al_2O_3 = 0.0006$$
$$CaO = 0.0006$$
$$0.0051$$

Impuretés calculées comme étant du pyro-phosphate de Mg = 0.0051, ce qui correspond à 1.31 de P_2O_5, chiffre qui représente à peu près la différence entre le dosage par le molybdate et celui fourni par la méthode citro-mécanique. Pour nous assurer des causes qui déterminent ces erreurs, nous avons cherché à provoquer la précipitation des composés qui viennent souiller le précipité de phosphate ammoniaco-magnésien, sans précipiter l'acide phosphorique. Pour cela, nous nous sommes placés dans les conditions ordinaires de la précipitation de

Digitized by Google

P_2O_5 par citro-mécanique, mais sans addition de mixture magnésienne. Ainsi à 25 c. c. de la solution de 5 grammes à 500 c. c. de phosphate ou de scorie dans l'eau régale, nous avons ajouté 30 c. c. de citrate alcalin et 10 c. c. d'AzH_3. Après quelque temps, il s'est formé au sein du liquide un précipité gélatineux plus ou moins abondant.

N° 1 (scorie) 25 c. c. solution dans ER[1] + 30 c. c. citrate + 10 AzH_3	Se trouble de suite et précipité floconneux après une heure.
N° 3 (phosphate) 25 c. c., solution dans ER + 30 c. c. citrate + 10 AzH_3	Précipité floconneux après une demi-heure.

La question qui se pose immédiatement est celle de la composition de ce précipité.

Pour la résoudre, nous avons traité comme ci-dessus 500 c. c. d'une solution de phosphate dans l'eau régale (5 grammes de matière). Nous avons obtenu avec le citrate et l'ammoniaque un précipité volumineux qui fut filtré, lavé, calciné et pesé = 0.0706. Ce précipité, introduit dans une capsule en porcelaine avec HCl, évaporé, séché à 120°, repris par HCl et H_2O, filtré, lavé, calciné, a donné 0.0690. Ce résidu 0.0690 est fondu avec le carbonate sodico-potassique, repris par l'eau et HCl, évaporé à sec, séché à 120°, repris par HCl et l'eau, filtré, lavé, calciné = 0.0657.

De ce résidu, une petite portion fondue avec le métaphosphate de soude a donné la réaction caractéristique du squelette silicique. Une autre partie traitée par une solution concentrée et bouillante de potasse s'y est dissoute complètement. Le reste de ce précipité, chauffé avec HF et H_2SO_4 purs, n'a pas laissé de résidu.

Donc la plus grande partie de ce précipité 0.0706, obtenu par le citrate et l'ammoniaque, est fournie par la silice.

Les deux filtrats provenant, l'un du traitement du précipité par HCl, et l'autre de la désagrégation, ont été réunis et examinés qualitativement. Nous y avons décelé la présence d'une quantité notable d'alumine, des traces de fer, chaux, magnésie et acide phosphorique. Ces différents éléments étant en quantités insuffisantes pour former avec la quantité de silice précipitée (0.0657) des composés bien définis, la silice précipitée ne se trouve donc pas sous forme de silicates. Il est à supposer

(1) ER = eau régale.

Digitized by Google

que ces corps sont englobés par le précipité gélatineux difficile à laver (1).

Nous avons porté notre attention sur les raisons de cette précipitation de silice. Nous avons dû nous assurer par l'analyse qualitative de la nature des éléments en présence.

L'examen à ce point de vue du phosphate n° 3 a décelé la présence de Fe, Al, Mn, Ca, Mg, P, F, Si, CO_2

L'examen qualitatif de la scorie n° 1 du tableau I a décelé les corps suivants : Fe, Al, Mn, Mg, Ca, P, F, Si, S.

Étant donnée la présence de ces différents éléments, nous nous sommes demandé de quelle façon, au cours d'un dosage par citro-mécanique, il pouvait se produire un précipité de silice.

Dans le cas présent, cette précipitation peut provenir :

1° De la présence de fluor;

2° De la présence d'une certaine quantité de silice en solution.

Le dosage de la silice effectué sur des solutions de scories qui marchent bien par citro-mécanique et le même dosage pratiqué sur des solutions (faites dans les mêmes conditions) de phosphates qui ne réussissent pas, nous a montré que des scories contenant jusque 6 % de silice soluble dans l'eau régale donnent de bons résultats par citro-mécanique, alors que des phosphates contenant moins de 5 % de silice soluble dans l'eau régale donnaient lieu à un précipité floconneux de silice dans les mêmes conditions de traitement. Nous avons pensé pouvoir attribuer cette différence à la présence du fluor dans les phosphates.

I. — De la présence du fluor.

On sait, en effet, que HCl et HNO_3 agissant sur des corps qui contiennent à la fois des fluorures et de la silice, déplacent partiellement au moins le fluor de ses combinaisons. Ce corps, une fois libre, exerce sa puissante affinité sur la silice avec laquelle il s'unit pour former de

---

(1) Ostwald, *Principes scientifiques de la chimie analytique*, p. 23 : « Les phénomènes d'absorption sont très développés avec les colloïdes; à cause de leur extrême division, ils rendent souvent le lavage si difficile qu'on ne peut en venir à bout qu'au bout d'un temps très long. »

J. Duclaux, *Les substances colloïdes*, p. 47 : « Tous les précipités gélatineux entraînent et retiennent quelques traces des substances dissoutes dans la solution où ils se forment. »

Digitized by Google

l'acide fluo-silicique. D'autre part, l'acide fluo-silicique est décomposé par les bases alcalines, dans le cas présent par AzH_3 en excès, et il se forme $H_4Si_3O_8$ et du AmF.

Cette réaction donnant lieu à un précipité de silice gélatineuse, nous avons examiné les échantillons du tableau I au point de vue de leur teneur en fluor.

Pour cela, 10 grammes de substance à examiner sont mélangés avec environ 5 grammes de silice pure. Le mélange séché est introduit dans un ballon contenant H_2SO_4 concentré exempt de fluor. On chauffe vers 160° en faisant passer dans le ballon un courant d'air sec. Un tube à dégagement dont l'extrémité plonge dans un tube à essai contenant un peu de mercure amène SiF_4 en contact avec l'eau qui décompose SiF_4 en H_2SiF_6, qui reste dissous, et $H_4Si_3O_8$:

$$SiO_2 + 2\,CaF_2 + 2\,H_2SO_4 = 2\,CaSO_4 + 2\,H_2O + SiF_4.$$
$$9\,SiF_4 + 8\,H_2O = 6\,H_2SiF_6 + H_4Si_3O_8.$$

Au contact avec l'eau, le SiF_4 donne lieu à un précipité de silice gélatineuse.

Le tableau de la page 174 donne le résultat de ces recherches; le signe + indique la présence du fluor.

Ce tableau nous montre que presque tous les échantillons où nous avons trouvé du fluor ont occasionné des insuccès dans l'application de la méthode citro-mécanique, la présence simultanée de la silice et du fluorure en solution acide donnant naissance à l'acide fluo-silicique, lequel est décomposé par les alcalis suivant la formule

$$(a)\ 3\,H_2SiF_6 + 18\,AzH_4OH = 18\,AzH_4F + H_4Si_3O_8 + 10\,H_2O.$$

Il est donc logique de penser que la présence du fluor donne lieu à une précipitation de silice. Il est vrai que les numéros 16 et 17 (craies phosphatées) ont bien marché par citro-mécanique, alors cependant que ces échantillons ont donné une forte réaction de fluor (1).

Le n° 16 contient 0.008 silice pour 100 c. c. de solution (5 à 500 grammes) (2).

Le n° 17 contient 0.0016 silice pour 100 c. c. de solution (5 à 500 grammes) (2).

* * *

(1) On verra dans la suite que le fluor en excès empêche la précipitation de silice.

(2) Cette silice dosée provient peut-être de l'attaque du ballon par le F contenu dans l'échantillon.

Digitized by Google

TABLEAU II.

NUMÉROS.	NATURE de l'échantillon.	RÉACTION.	*Observations.*
1	Scorie.	+	Ne marche pas (1) par citro-mécanique.
2	Id.	Traces.	Marche bien id.
3	Phosphate.	Forte réaction.	Ne marche pas id.
4	Id.	Id.	Id. id.
5	Id.	Id.	Id. id.
6	Scorie.	Traces.	Id. id.
7	Id.	Id.	Marche bien id.
8	Phosphate.	+	Id. id.
9	Id.	+	Id. (filtre lentement).
10	Scorie.	+	Ne marche pas.
11	Id.	+	Id.
12	Id.	0	Va bien par citro-mécanique.
13	Id.	Traces.	Id. id.
14	Id.	Id.	Id. id.
15	Id.	0	Id. id.
16	Craie.	Forte réaction.	Id. id.
17	Id.	Id.	Id. id.
18	Phosphate.	Id.	Ne marche pas id.
19	Id.	+	Va bien id.
20	Scorie.	Traces.	Id. id.
21	Id.	+	Ne marche pas id.
22	Phosphate.	Forte réaction.	Id. id.
23	Id.	Id.	Id. id.
24	Id.	Id.	Id. id.

(1) Nous employons les expressions va ou ne va pas, ne marche pas, pour indiquer que les résultats obtenus ont été bons ou mauvais, ou encore que la filtration du phosphate ammoniaco-magnésien a été difficile ou même impossible.

Digitized by Google

Lorsque dans un verre contenant 25 c. c. d'eau distillée, on ajoute une ou deux gouttes d'acide fluo-silicique + 30 c. c. citrate et 10 c. c. AzH_3, on obtient un précipité floconneux de silice identique à ceux qui se produisent avec les solutions de scories ou de phosphates naturels, et cela suivant la formule ci-dessus (*a*) Les essais suivants ont été pratiqués pour nous renseigner sur la façon dont des solutions de fluo-silicates seuls et des solutions contenant un mélange de fluosilicates et de silicates se comportent en présence d'ammoniaque, et d'ammoniaque et de citrate. Pour ces essais, nous avons préparé :

A) Une solution d'acide fluo-silicique dont 1 c. c. = 0.00322 SiO_2 (20 c. c. = 0.0644 SiO_2);

B) Une solution acide de silicate de potasse dont 1 c. c. = 0.00215 SiO_2 (50 c. c. = 0.1075 SiO_2).

Dans ces différents essais, le précipité a été filtré après vingt-quatre heures. La pureté des précipités de silice obtenus a été vérifiée en traitant par HF pur ou en traitant par HCl, évaporant à sec, séchant à 120°.

I. — 20 c. c. solution H_2SiF_6 + 50 c. c. H_2O + 10 AzH_3 = pas de précipité.

II. — 20 c. c. solution H_2SiF_6 + 50 H_2O + 30 citrate + 10 AzH_3.

Donne de suite un précipité; filtré après vingt-quatre heures a donné	0.0548
Résidu après traitement par HF	0.0004
SiO_2 = ...	0.0544
Quantité réelle ajoutée = ...	0.0644

III. — 20 c. c. solution H_2SiF_6 + 50 c. c. solution de phosphate privée de silice + 30 c. c. citrate + 10 c. c. AzH_3.

Précipité lavé et calciné = ...	0.0880
Résidu après traitement par HF = ...	0.0236 (1)
SiO_2 par différence.	0.0644
Quantité réelle ajoutée.	0.0644

IV. — 20 c. c. solution H_2SiF_6 + 50 c. c. solution silicate + 10 c. c. AzH_3.

Le liquide donne précipité calciné	0.0087
Repris par HCl, évaporé, etc.	0.0083
Quantité réelle ajoutée	0.1719

(1) Ce résidu de 0.0236 dissous dans H_2SO_4 a servi à doser l'alumine, ce qui a donné 0.0220 Al_2O_3.

Digitized by Google

V. — 20 c. c. solution H_2SiF_6 + 50 c. c. solution silicate + 30 c. c. citrate et 10 c. c. AzH_3 = précipité : calciné = 0.1610
Après traitement par HCl, etc. 0.1600
Quantité réelle ajoutée (0.1075 + 0.0644) = ... 0.1719

L'essai I montre que AzH_3 seule ne donne pas de précipité. En II, qui n'est que l'essai I avec addition de citrate, on obtient un précipité de silice. En III, on voit que les sels en solution augmentent la quantité de silice précipitée et qu'en outre il se précipite de l'alumine (1).

Pour cette précipitation d'alumine, voir les essais ultérieurs au chapitre II, traitant de la silice en solution.

Le n° IV montre encore que l'AzH_3 seule n'a que peu d'influence sur la précipitation de silice.

Le n° V indique que, dans ces conditions, le citrate détermine une précipitation de silice beaucoup plus abondante et que ce précipité renferme une partie de la silice des deux composés (silicates et fluo-silicates).

Il résulte de ces essais que dans les conditions de la méthode citro-mécanique, la précipitation de silice est due surtout à la présence de citrate.

* * *

Pour rendre plus manifeste la précipitation de silice due aux fluo-silicates, nous avons traité un phosphate contenant du fluor par H_2SO_4 concentré et de la silice en excès dans l'appareil servant à la recherche du fluor. Le distillat contenant H_2SiF_6 a été filtré pour séparer la silice précipitée. Une portion de cette solution a été ajoutée à 25 c. c. d'une solution acide du même phosphate (2) privée de silice, puis additionnée de 30 c. c. citrate + 10 AzH_3; nous avons obtenu, après quelque temps, un précipité floconneux de silice.

Voulant confirmer les résultats obtenus avec les fluo-silicates, nous avons ajouté un excès de CaF_2 pour transformer toute la silice de 5 grammes d'une scorie (à 8.60 °/₀ de silice) en acide fluo-silicique. Nous avons traité ce mélange par l'eau régale comme à l'ordinaire. 25 c. c. de la solution portée à 500 ont été traités par citro-mécanique. Contre toute attente, le dosage a bien marché, et le résultat obtenu concordait avec le dosage de P_2O_5 fait par le molybdate sur une autre solution. Le

(1) Voir note 1 page précédente.

(2) Nous avions d'abord ajouté une partie de ce distillat à une solution de scorie privée de silice ; cette addition n'a pas donné de précipité. Ce fait nous a paru inexplicable, ignorant alors l'action des sels de fer. (Voir page 195.)

Digitized by Google

fait nous semblant anormal, contraire en tout cas à nos essais sur les fluo-silicates, nous chercherons dans la suite la cause de cette anomalie.

*
* *

Afin de savoir si, dans le cas des phosphates fluorés, on peut attribuer uniquement aux fluo-silicates le précipité de silice qui se produit dans leurs solutions, nous avons pratiqué le dosage du fluor sur l'échantillon n° 3 du tableau I. Ce dosage a donné 1.23 de fluor °/₀, soit 0.0031 pour 25 c. c. de solution de 5 grammes à 500 c. c., ce qui correspondrait à $0^{gr}0031 \times 0.52982 = 0^{gr}0016\ SiO_2$.

D'autre part, nous avons traité par le citrate et l'AzH_3 25 c. c. de la solution de 5 grammes à 500 dans l'eau régale.

Nous avons recueilli le précipité, ce qui nous a donné, après le traitement par HCl (1), 0.0031 (2) SiO_2.

En admettant que dans ce cas toute la silice du fluo-silicate se soit précipitée (ce que les auteurs n'admettent pas, et ce que contredisent d'ailleurs les essais qui précèdent), nous devrions avoir un précipité de $0^{gr}0016$ de SiO_2 du fluo-silicate.

Donc il se précipite, indépendamment de la silice des fluo-silicates, de la silice provenant des silicates dissous, ce qui confirme les résultats fournis par l'essai V de la page 176.

II. — Présence de silice en solution.

Jusqu'ici nos recherches nous montrent que pour le cas des échantillons contenant une certaine quantité de fluor, le précipité de silice peut provenir de la décomposition des fluo-silicates et de la précipitation d'une partie de la silice en solution par le citrate et l'ammoniaque; mais ils ne nous permettent pas d'expliquer pourquoi des phosphates qui contiennent moins de 5 °/₀ de silice soluble dans l'eau régale ne marchent pas par citro-mécanique, alors que des scories qui contiennent plus de silice en solution marchent bien et donnent de bons résultats par cette méthode.

*
* *

Certains silicates sont décomposés par les acides. Dans ces conditions, la base s'unit à l'acide pour former un sel, et l'acide silicique mis en liberté reste en solution (à l'état colloïdal) ou précipite sous forme de

(1) La pureté de ce résidu a été vérifiée par HF.

(2) Ce chiffre 0.0031 est la moyenne de deux essais pratiqués dans les mêmes conditions.

Digitized by Google

flocons gélatineux si les conditions d'acidité ou de concentration du liquide dissolvant ne sont pas convenables. La présence de HCl dans la solution donne de la stabilité à la solution silicique. Lorsque l'on traite une scorie ou un phosphate par l'eau régale, la plupart des silicates qu'ils contiennent sont décomposés et la silice entre en solution. Cette solution reste stable pour autant que l'on ne réduise pas notablement le volume du liquide par évaporation pendant l'attaque (1).

Pour doser P_2O_5 par citro-mécanique, on dissout la substance dans l'eau régale ou HNO_3, porte au volume et prélève une partie aliquote que l'on neutralise par AzH_3; on y ajoute du citrate d'ammoniaque et de l'AzH_3.

On a donc, dans ce cas, une solution silicique qui se trouve placée dans des conditions toutes différentes de celles où elle s'est formée. Dans ces conditions nouvelles, la pratique nous a montré que les solutions de certains phosphates ou de certaines scories donnent lieu immédiatement à un précipité floconneux, tandis que d'autres restent limpides pendant des heures et permettent le dosage de P_2O_5 par citro-mécanique. Cette différence dans la manière dont se comportent certains échantillons en présence du citrate et de l'AzH_3 nous a conduits à doser la silice :

A) Dans les solutions qui ne donnent ce précipité qu'après plusieurs heures et qui vont par citro-mécanique;

B) Dans les solutions qui donnent de suite un précipité floconneux avec le citrate et l'AzH_3.

TABLEAU III.

A. — Marchent bien par C. M.			B. — Ne marchent pas par C. M.		
NUMÉROS.	NATURE de l'échantillon.	SiO_2 soluble dans E. R. pour 100 grammes de matière.	NUMÉROS.	NATURE de l'échantillon.	SiO_2 soluble dans E. R. pour 100 grammes de matière.
2	Scorie.	5.76	1	Scorie.	15 92
7	»	5.72	3	Phosphate.	4.06
12	»	5.52	4	Id.	4.00
13	»	6.32	6	Scorie.	18.40
			10	»	15.84
			11	»	16.28

(1) Des solutions dans l'eau régale de scories riches en silice laissent à la longue déposer un caillot volumineux de silice que l'agitation réduit en flocons.

Digitized by Google

De la comparaison des chiffres indiquant la teneur en silice des solutions de scories qui vont bien par citro-mécanique, avec les chiffres indiquant la quantité de silice contenue dans celles qui ne vont pas, on peut déjà conclure que la précipitation de silice, dans l'application de la méthode citro-mécanique, est en relation directe avec la proportion de silice dans la solution. D'un autre côté, un fait saute aux yeux : c'est celui qui résulte de la comparaison des teneurs en silice des scories qui vont et de celles des phosphates qui ne vont pas. Nous verrons bientôt l'explication de ce fait.

*
* *

Dans les essais qui suivent (tableau IV), nous examinons la façon dont se comportent, en présence de citrate et d'AzH_3, des solutions de

TABLEAU IV (1).

NUMÉROS.	SOLUTION de SiO_2 en c. c.	SiO_2 en milligrammes.	TROUBLE après	PRÉCIPITÉ après
1	1	2	30′	45′
2	2	4	30′	45′
3	3	6	20′	30′
4	4	8	15′	30′
5	5	10	15′	30′
6	6	12	10′	20′
7	7	14	5′	20′
8	8	16	De suite.	5′
9	9	18	Id.	De suite.
10	10	20	Id.	Id.
15	15	30	Id.	Id.
20	20	40	Id.	Id.
25	25	50	Id.	Id.

(1) Ces essais du tableau IV répétés sans addition de citrate n'ont pas donné de précipité depuis 1 jusqu'à 11 c. c. de solution silicique. Au delà de ces quantités, on a obtenu des précipités de plus en plus abondants. Les essais qui n'ont pas précipité avec AzH_3 seule ont été additionnés de citrate. A la suite de cette addition, il s'est formé un précipité floconneux. On ne peut toutefois comparer ces résultats avec ceux renseignés à la page 18, les conditions de dilution étant toutes différentes. On peut néanmoins retenir que le citrate semble provoquer beaucoup plus vite que l'AzH_3 la précipitation de silice.

Digitized by Google

richesses variables en silice. Nous avons préparé une solution silicique en partant du K_2SiO_3 pur.

3 grammes de K_2SiO_3 sont dissous dans l'eau; on ajoute à cette solution 50 c. c. d'eau régale et chauffe comme pour une solution de phosphate, porte au volume de 500 c. c.

1 c. c. de cette solution renferme $0^{gr}002$ SiO_2.

Pour chaque essai, des quantités variables de solution silicique ont été additionnées d'eau pour faire un volume de 35 c. c., puis 30 c. c. de citrate et 10 c. c. d'AzH_3. Nous avons noté le temps que mettaient les différents essais à précipiter [1].

Les premiers essais du tableau IV ont été répétés en se servant d'une solution d'un phosphate (tableau V) et d'une solution de scorie (tableau VI) privées au préalable de silice.

25 c. c. de solution de phosphate n° 3 (tableau I) privée de silice ont été additionnés de quantités variables de solution de silice, d'eau en quantité suffisante pour faire 35 c. c., puis de 30 c. c. de citrate et 10 c. c. d'AzH_3.

TABLEAU V.

NUMÉROS.	SOLUTION de SiO_2 en c. c.	SiO_2 en milligrammes.	TROUBLE.	PRÉCIPITÉ floconneux.
1	1	2	Après 7'.	Après 10'
2	2	4	De suite.	Id. 5'
3	3	6	Id.	Id. 2'
4	4	8	Id.	De suite.
5	5	10	Id.	Id.
6	6	12	Id.	Id.
7	7	14	Id.	Id.
8	8	16	Id.	Id.
9	9	18	Id.	Id.
10	10	20	Id.	Id.

[1] Nous avons cru inutile de peser ces précipités, l'expérience nous ayant montré du reste les nombreux inconvénients résultant des dosages de ces précipités gélatineux : lavages difficiles et résultats discordants, malgré toutes les précautions prises pour opérer toujours dans les mêmes conditions.

Digitized by Google

25 c. c. de solution de scorie n° 2 (tableau I), privée au préalable de silice, sont additionnés de quantités variables de silice + H_2O pour faire 35 c. c. + 30 c. c. de citrate et 10 c. c. d'AzH_3.

TABLEAU VI.

NUMÉROS.	SOLUTION de SiO_2 en c. c.	SiO_2 en milligrammes.	TROUBLE.	PRÉCIPITÉ après
1	1	2	—	1h15′
2	2	4	—	1 05
3	3	6	—	0 40
4	4	8	—	0 35
5	5	10	10′	0 35
6	6	12	5′	0 20
7	7	14	5′	0 13
8	8	16	De suite.	De suite.
9	9	18	Id.	Id.
10	10	20	Id.	Id.

De la comparaison de ces trois tableaux IV, V et VI, il résulte que la solution de scorie jouit de la propriété de maintenir la silice en solution dans des proportions plus considérables que la solution de phosphate. On voit que le n° 5 du tableau V (solution de phosphate), contenant 10 milligrammes de SiO_2, précipite immédiatement, tandis que le n° 5 du tableau VI (solution de scorie), dans les mêmes conditions, ne précipite qu'après trente-cinq minutes. Si l'on compare ce même n° 5 du tableau V avec le n° 5 du tableau IV, on voit que la solution de phosphate précipite plus vite que la solution aqueuse, ce qui est dû, sans aucun doute, à la plus grande quantité de sels dissous dans la solution de phosphate [1], la solution de silice ne contenant de sel dissous que le

[1] OSTWALD, *Chimie analytique* : « Tous les colloïdes sont précipités par des solutions salines, les acides et les bases agissent dans le même sens, souvent même quand ils sont forts, lorsqu'ils ne provoquent pas des réactions chimiques. La nature du sel a une influence sur la précipitation. En effet, les sels des métaux bivalents

Digitized by Google

chlorure de potassium correspondant au silicate de potasse, cette quantité étant au surplus la même dans les trois essais. Quoi qu'il en soit, la solution de scorie privée de silice et contenant autant de sels dissous que la solution du phosphate du tableau V, donne beaucoup moins vite, toutes choses égales, un précipité de silice. Cela devait tenir évidemment à la présence dans la solution de scorie d'un corps qui exerce une action sur la silice.

Nous avons fait des essais sur des solutions de silice en ajoutant les différents sels que les scories renferment généralement (Ca, Mn, Fe, Al), puis du citrate et de l'AzH_3.

1° *Sel de Ca.* — 50 c. c. d'une solution acide de silicate de Na sont additionnés de 25 c. c. d'une solution de $CaCl_2$ (3 grammes $CaCO_3$ + HCl portés à 250) + 30 c. c. citrate + 10 c. c. AzH_3.

Le précipité obtenu a été calciné = 0.0436.

Ce résidu 0.0436 traité par HF et H_2SO_4 calciné = 0.0008.

Le précipité de silice ne contient qu'une trace de CaO.

2° *Manganèse.* — 50 c. c. d'une solution acide de silicate de Na + 25 c. c. d'une solution de sulfate de Mn (de 1 gramme à 250) + 30 c. c. citrate + 10 c. c. AzH_3 précipité calciné = 0.0594.

Le résidu traité par HF et H_2SO_4 calciné = 0.0012.

L'essai qualitatif de ce résidu a décelé la présence du manganèse.

3° *Alumine.* — 50 c. c. d'une solution acide de silicate de Na sont additionnés de 25 c. c. d'une solution de phosphate d'Al (1gr25 à 250 solution HCl) + 30 c. c. citrate et 10 c. c. d'AzH_3, filtré et calciné = 0.0810.

Repris par HF et H_2SO_4 calciné = 0.0092.

Ce résidu dissous dans H_2SO_4 a servi à doser l'alumine, ce qui a donné 0.0088 Al_2O_3.

4° *Fer.* — 50 c. c. d'une solution acide de silicate de soude + 25 c. c. d'une solution concentrée de Fe_2Cl_6 + 30 c. c. citrate et 10 c. c. AzH_3. Cet essai ne donne pas de précipité.

Les trois premiers essais montrent que les sels de Ca, de Mn et de Al

---

ont une action beaucoup plus énergique que ceux des métaux monovalents, les sels des métaux trivalents sont encore plus actifs que ceux des métaux bivalents. » On va voir que ceci ne peut s'appliquer toutefois aux sels de fer en présence de citrate.

Digitized by Google

n'empêchent pas la précipitation de silice, mais le troisième essai montre qu'il se précipite de l'alumine en même temps que la silice. Nous avions déjà constaté ce fait de la précipitation simultanée de silice et alumine antérieurement (p. 171 et aussi p. 175, essai n° III, note 1).

Un essai pratiqué sur un échantillon de phosphate nous a donné avec 50 c. c. de solution de 5 grammes de phosphate à 500 c. c. (solution dans l'eau régale) + 30 c. c. citrate + 10 c. c. d'AzH_3 :

Précipité global = 0.0296
Après traitement par HF = 0.0062

Ce résidu 0.0062 dissous dans H_2SO_4 a servi au dosage de l'alumine, ce qui a donné 0.0058 Al_2O_3 (1).

Ce précipité contient des traces d'acide phosphorique et une trace de fer.

L'essai IV montre que la précipitation de silice est retardée par la présence du sel de fer. Les scories contenant du fer en proportions bien plus grandes que les phosphates naturels, cet essai IV nous donne l'explication des différences de stabilité des solutions siliciques dans les expériences consignées aux tableaux V et VI.

Pour mettre en évidence cette action des sels de fer, nous avons repris la solution du tableau V (phosphate n° 3 privée de silice). A 25 c. c. de cette solution on a ajouté des quantités variables de solution acide de silicate, quelques centimètres cubes d'une solution de chlorure ferrique et de l'eau pour faire un volume de 35 c. c.

TABLEAU VII.

NUMÉROS.	SOLUTION de silice.	Quantités de silice correspondante en milligrammes.	Correspondant à silice pour 100 grammes de matière.	Après 1 heure.
1	1 c. c.	2	0.8	Reste limpide.
2	2 c. c.	4	1.60	Id.
3	3 c. c.	6	2.40	Id.

(1) Dans ces conditions, le phosphate d'alumine avec le citrate et l'ammoniaque ne donne pas de précipité. La présence de l'alumine dans ce précipité est donc due à la précipitation de silice.

Digitized by Google

Aucun de ces essais ne donnant de précipité après une heure, nous avons fait un quatrième essai avec 20 c. c. de solution silicique.

4° Essai. — 20 c. c. solution silicique = 0.040 SiO_2 correspondant à un échantillon contenant 16 °/o de silice. Cet essai reste limpide après une heure. Le lendemain, les n°s 2, 3 et 4 étaient précipités, tandis que le n° 1 reste limpide.

En comparant les résultats consignés dans ce tableau avec ceux obtenus en opérant dans les mêmes conditions figurant au tableau V, on voit que le n° 2 de ce dernier donne lieu à une précipitation immédiate, tandis que le n° 2, tableau VII, reste limpide au delà d'une heure. L'action des sels de fer est donc manifeste.

Le tableau suivant met mieux encore en relief cette action des sels de fer.

Le quantité 0.016 correspond à la quantité de silice contenue dans 25 c. c. d'une solution de 5 grammes à 500 c. c. de scorie ou phosphate contenant 6.40 silice (soluble E. R.) pour 100 grammes de matière.

TABLEAU VIII.

NUMÉROS.	SOLUTION de silice.	SOLUTION de Fe_2Cl_6.		Après 1 heure.
1	8 c. c. = 0.016 SiO_2	1 c. c.	26 c. c. H_2O.	Pas de précipité.
2	8 c. c. = 0.016 —	0	27 c. c. H_2O.	Précipité de suite.
3	8 c. c. = 0.016 —	0	27 c. c. sol. de phosphate privée de silice.	Id.
4	8 c. c. = 0.016 —	0	27 c. c. solution de scorie privée de silice.	Pas de précipité.

Ces essais établissent que les scories contenant environ 6 °/o de silice soluble dans l'eau régale ne donnent pas de précipité en présence de citrate et d'AzH_3, grâce au fer en solution (1). Le n° 3 a précipité plus vite

(1) Afin de nous assurer que c'est bien le fer qui agit, nous avons fait des essais avec différents sels de fer. Chaque fois le même effet s'est produit; c'est donc bien l'ion fer qui agit.

Digitized by Google

que 2, solution aqueuse, à cause de la plus grande quantité de sels en solution [1].

En vue de rechercher la quantité de fer à ajouter pour empêcher la précipitation de silice, nous avons calculé la quantité de fer nécessaire pour former avec la silice de la solution un silicate de fer [2]. 5 c. c. de notre solution de silice correspondent à 0.01 silice.

En supposant qu'il puisse se former un silicate de fer de la formule $Fe_4 (SiO_4)_3$, 0.01 SiO_2 correspondrait à 0.01236 Fe. Nous avons préparé une solution de Fe_2Cl_6 contenant 0.01236 Fe dans 1 c. c.

Dans les essais suivants, tableau IX, nous avons fait agir sur une quantité de chlorure ferrique invariable, des quantités variables de solution silicique de titre connu.

Dans chacun des essais renseignés au tableau IX, on a mis 1 c. c. de solution de chlorure ferrique = 0.01236 Fe, puis de 1 à 10 c. c. de solution silicique, plus de l'eau pour faire 25 c. c. + 30 c. c. citrate et 10 c. c. d'ammoniaque.

TABLEAU IX.

NUMÉROS.	SOLUTION de silice. c. c.	QUANTITÉ de silice correspondante en milligrammes.	Aspect de la solution après 1 heure.	Aspect de la solution après 24 heures.
1	1	2	Limpide.	Limpide.
2	2	4	Id.	Id.
3	3	6	Id.	Id.
4	4	8	Id.	Id.
5	5	10	Id.	Id.
6	6	12	Légèrement trouble.	Trouble.
7	7	14	Plus trouble.	Précipité floconneux.
8	8	16	Précipité floconneux de suite.	Id.
9	9	18	Id.	Id.
10	10	20	Id.	Id.

[1] Voir note 1, p. 181.

[2] Pour calculer la quantité de fer à ajouter, nous avons pris comme point de départ la formule du silicate de fer. Il ne faudrait pas en conclure que nous considérions que l'action du fer sur la silice soit due à une combinaison de ces deux corps.

Digitized by Google

Ces essais sembleraient confirmer l'hypothèse de la formation d'un silicate de fer. En effet, le n° 5, qui correspond à la quantité théorique de silice nécessaire pour former avec la quantité de fer du sel ferrique ajouté un silicate, forme la limite au delà de laquelle les essais précipitent progressivement.

Cependant, il est peu probable qu'il puisse se former un silicate de fer, l'acide silicique étant un corps très peu dissocié, donc très peu susceptible de réagir.

Afin de vérifier si le résultat de ces essais n'était pas dû à une coïncidence, nous les avons recommencés avec de plus grandes quantités de silice en solution, en y ajoutant la quantité voulue de fer sous forme de Fe_2Cl_6 pour former un silicate, + H_2O pour faire 25 c. c. + 30 c. c. citrate et 10 c. c. AzH_3.

TABLEAU X.

NUMÉROS.	SOLUTION de silice. c. c.	SILICE ajoutée en milligrammes.	FER ajouté : en milligrammes.	
1	10	20	24.7	Donne de suite précipité floconneux.
2	15	30	37.1	Id. id.
3	20	50	61.8	Id. id.

Les mêmes essais, pratiqués en diluant dans les proportions du n° 5 du tableau IX, n'ont pas donné de précipité. On voit par là que la précipitation de silice est sous la dépendance de deux facteurs : la présence du fer et la dilution. Quoi qu'il en soit, la stabilité des solutions siliciques est augmentée notablement, en présence de citrate, par la présence des sels de fer.

CHAPITRE II.

Au cours des recherches qui précèdent, nous avons constaté des faits nouveaux. Dans les pages qui vont suivre, nous nous proposons d'examiner le parti que l'on pourrait tirer :

I. *De l'action du fluor ;*

II. *De l'action des sels de fer,*

sur les solutions siliciques.

Digitized by Google

I. — Action du fluor.

Nous avons vu à la fin du paragraphe traitant des fluo-silicates, page 176, que l'addition d'une certaine quantité de CaF_2 à la prise d'essai n'a provoqué aucun inconvénient au cours du dosage par citro-mécanique. Pour élucider cette question, nous avons renouvelé ces essais qualitativement, mais avec des quantités croissantes de fluor.

1er Essai : Échantillon n° 20 du Tableau I.	5 gr. + 150 H_2O + 50 ER à 500. 25 c. c. + 30 c. c. citrate + 10 c. c. AzH_3. Après quatre heures = précipité floconneux.
2e Essai : Échantillon n° 20 du Tableau I.	5 gr. + 0.2 CaF_2 + 150 H_2O + 50 ER à 500. 25 c. c. + 30 c. c. citrate + 10 c. c. AzH_3. Après quatre heures = précipité floconneux moins abondant que dans l'essai précédent.
3e Essai : Échantillon n° 20 du Tableau I.	5 gr. + 1 gr. CaF_2 + 150 H_2O + 50 ER à 500. 25 c. c. + 30 c. c. citrate + 10 c. c. AzH_3. Après quatre heures = pas de précipité.

Après vingt-quatre heures, les trois essais ont précipité, mais en 3 le précipité était moins abondant.

Essais avec l'échantillon n° 1 du tableau I.

Cette scorie contient 15gr92 °/₀ de silice soluble dans ER, 5 grammes de matière + 150 H_2O + 50 c. c. ER, le volume porté à 500 c. c.

Prendre, pour chaque essai, 25 c. c. de cette solution = 0.0398 SiO_2 + les quantités suivantes de fluor + H_2O pour faire 45 c. c. + 30 c. c. citrate et 10 c. c. AzH_3.

Tableau XI.

Numéros.	Fluor ajouté.	Trouble.	Précipité.
1	0.0029	De suite.	Après 45′
2	0.0058	Id.	Après 45′
3	0.0472	Id.	Après 1 heure.
4	0.0944	Reste limpide.	Reste limpide.
5	0 Essai témoin.	Se trouble de suite.	Après 45′

Digitized by Google

La quantité de F nécessaire pour transformer la silice de 25 c. c. (0.0398 SiO_2) en H_2SiF_6 correspond à F = 0.0751. Le n° 3, qui se trouble, en contient une quantité un peu inférieure : 0.0472, tandis que le n° 4, qui ne précipite pas, en contient plus : 0.0944.

L'essai suivant a été pratiqué sur une solution de scorie (n° 6 du tableau I) contenant 18.40 °/₀ silice soluble dans ER, 5 grammes de matière à 500 ER comme à l'ordinaire. 25 c. c. de cette solution contiennent 0.046 SiO_2. Cette scorie n'a pas permis le dosage de P_2O_5 par citro-mécanique. La quantité de fluor nécessaire à transformer toute la silice des 25 c. c., soit 0.046, en acide fluo-silicique = 0.0868 F.

Nous avons ajouté cette quantité de fluor sous forme de NaF à ces 25 c. c. de solution.

Cet essai a donné un précipité de silice par l'addition de citrate et d'AzH_3.

Nous avons recommencé l'essai en ajoutant une quantité supérieure de fluor (30 c. c. de solution de NaF donnant F = 0.1416). Avec cette quantité, il ne s'est plus produit de précipité de silice et nous avons pu effectuer le dosage de P_2O_5 par citro-mécanique, ce qui a donné en pyrophosphate de Mg 0.0432. Par le nitro-molybdate, on a obtenu 0.0430. Il semble, d'après ces essais, que si l'on transforme toute la silice en fluo-silicate, on obtient un précipité de silice, tandis que si l'on ajoute une quantité de fluor supérieure à celle nécessaire à cette transformation, la solution silicique gagne de la stabilité et la précipitation est considérablement retardée. D'après ceci, il semble que l'on puisse utiliser cette action du fluor en excès pour exécuter des dosages par citro-mécanique. Pour nous en assurer, nous avons opéré sur la solution précédente du n° 6 du tableau I (18.40 SiO_2 soluble dans ER pour 100 grammes de matière).

Pour chaque essai, on a pris 25 c. c. de cette solution + des quantités variables d'une solution de fluorure de sodium de teneur connue.

Tous les essais ont reçu 30 c. c. de citrate et 10 c. c. d'ammoniaque + de l'eau en quantité suffisante pour faire 75 c. c. Le lendemain, aucun de ces essais ne donnant de précipité de silice, nous avons effectué le dosage de P_2O_5 par citro-mécanique. Le tableau XII rend compte des résultats de ces essais. (Voir page 189.)

Tous ces essais ont filtré sans difficulté, mais tous les filtrats, sauf les trois premiers, ont donné lieu, avec les eaux de lavage, à un précipité cristallin plus ou moins abondant $MgAzH_4PO_4$.

Rapprochant les chiffres trouvés des quantités de fluor ajoutées pour maintenir la silice en solution, nous trouvons que en 1 et 2, la quantité de fluor est probablement insuffisante pour empêcher une précipitation de silice.

Digitized by Google

Tableau XII.

Scorie n° 6. 5 grammes à 500 c. c. 25 c. c. + quantités variables de NaF + H_2O pour faire 75 c. c. + 30 citrate + 10 AzH_3.

NUMÉROS des ESSAIS.	C. C. de solution de NaF.	FLUOR correspondant.	QUANTITÉ de fluor nécessaire pour transformer toute SiO_2 (0.046) en H_2SiF_6.	PYROPHOSPHATE de magnésie.	
1	17.5	0 0826	0.0868	0 0483	
2	20.0	0.0944	0.0868	0.0458	
3	22.5	0.1062	0.0868	0 0438	
4	25.0	0 1180	0.0868	0.0383	
5	27 5	0.1298	0 0868	0.0368	Pyrophosphate trouvé par la méthode molybdique = 0.0430.
6	30.0	0.1416	0.0868	0.0303	
7	32.5	0.1534	0.0868	0 0160	
8	35.0	0.1652	0.0868	0.0140	
9	37 5	0.1770	0.0868	0.0155	
10	40.0	0.1888	0.0868	0.0160	
11	50.0	0.2360	0 0868	0.0036	

En 3, la présence de fluor n'a pas gêné; au delà de 3, il ne se produit pas de précipité de silice, mais la précipitation du phosphate ammoniaco-magnésien est de plus en plus retardée avec des quantités croissantes de fluor en solution.

Les dosages de P_2O_5 des essais précédents ayant été effectués sur des mélanges préparés la veille, nous avons recommencé une série de dosages en opérant dans les conditions ordinaires.

25 c. c. de la solution n° 6 de 5 grammes à 500 ER + quantités croissantes de solution de NaF + eau pour faire 75 c. c. + 30 c. c. citrate + 10 c. c. AzH_3 et 50 c. c. mixture magnésienne. Pour ces essais, le phosphate ammoniaco-magnésien a été filtré après deux heures de repos.

Digitized by Google

TABLEAU XIII.

NUMÉROS.	c. c. de NaF.	F correspondant.	F nécessaire pour transformer SiO_2 en H_2SiF_6.	PYROPHOSPHATE de Mg.	
1	10	0.0472	0.0868	0.0460	Pyrophosphate trouvé par la méthode molybdique = 0.0430.
2	20	0.0944	0.0868	0.0356	
3	30	0.1416	0.0868	0.0310	
4	40	0.1888	0.0868	0.0128	
5	50	0.2360	0.0868	0.0118	
6	60	0.2832	0.0868	0.0036	

Dosage de P_2O_5 sur une solution de phosphate de soude en présence de quantités variables de fluor.

25 c. c. de solution acide de phosphate de Na (correspondant à pyrophosphate = 0.0402) + des quantités croissantes de NaF + H_2O pour faire 75 c. c. + 30 citrate + 10 AzH_3; agitation une demi-heure. Dépôt deux heures.

TABLEAU XIV.

NUMÉROS.	c. c. de solution NaF.	F correspondant.	PYROPHOSPHATE.	
1	5	0.00118	0.0399	Pyrophosphate par méthode molybdique : 0.0402.
2	10	0.00236	0.0396	
3	25	0.00590	0.0397	
4	50	0.01180	0.0389	
5	0. Témoin.	0	0.0395	

Digitized by Google

Remarque. — Le numéro 5, ne contenant pas de fluorure, dépose complètement après 10 minutes. Le dépôt du précipité a lieu de plus en plus lentement de 1 à 4, ce dernier, n° 4, mettant le plus de temps à déposer son précipité (1).

Essais avec des quantités plus grandes de fluor.

25 c. c. de solution de phosphate de soude sont additionnés de quantités croissantes de solution de $NaF + H_2O$ pour faire un volume de 50 c. c. + 30 c. c. citrate + 10 AzH_3 + 50 mixture ; agitation une demi-heure. Dépôt deux heures.

TABLEAU XV.

NUMÉROS.	SOLUTION de fluorure	FLUOR correspondant.	PYROPHOSPHATE.	
1	10	0.0472	0.0404	Pyrophosphate par molybdate : 0.0402.
2	20	0.0944	0.0402	
3	30	0.1416	0.0404	
4	40	0.1888	0.0372	
5	50	0.2360	0.0350	

Ce tableau montre que le chiffre du pyrophosphate obtenu va en décroissant au fur et à mesure qu'augmentent les quantités de fluor.

Il résulte des essais qui précèdent que le fluor employé en quantité convenable permet d'exécuter, par la méthode citro-mécanique, des dosages d'acide phosphorique sur des solutions riches en silice.

Ce moyen, toutefois, n'est guère pratique, puisque l'excès même limité de fluor gêne ou empêche la précipitation du phosphate ammoniaco-magnésien. Il faudrait, pour qu'il pût être employé, connaître la teneur en silice de chaque solution et régler son emploi d'après cette teneur en silice. D'autre part, l'emploi des fluorures est loin d'être

(1) On constate, avec certains échantillons (craies, superphosphates) contenant des quantités appréciables de fluor, que le dépôt du phosphate ammoniaco-magnésien se fait parfois très difficilement, ce qui pourrait être attribué au fluor.

Digitized by Google

exempt d'inconvénients pratiques. Ces raisons ne permettent pas de songer à son emploi pour remédier aux inconvénients de la méthode actuelle.

II. — Action des sels de fer (1).

Au cours des essais sur les solutions siliciques, nous avons montré que les solutions de scories se différencient des solutions de phosphates au point de vue de l'application de la méthode citro-mécanique, par la moindre proportion de fluor, une proportion plus élevée de silice et une quantité plus considérable de sels de fer.

Nous avons pensé utiliser la propriété que présentent les sels de fer de rendre plus stable la silice en solution, en vue de perfectionner la méthode existante. Pour cela, il fallait tout d'abord établir si, dans des conditions convenables de concentration, on peut ajouter assez de sel de fer pour empêcher la précipitation de silice pour un échantillon à 20 °/₀ de silice soluble dans l'eau régale (quantité de silice que nous n'avons pas rencontrée, la solution la plus riche que nous ayons eue dosant 18.40 °/₀).

Il fallait, d'autre part, que la quantité de sel de fer ajoutée fût sans influence sur le dosage de P_2O_5. Le fait d'ajouter à la solution un nouveau sel, le Fe_2Cl_6, entraîne une concentration de la liqueur et, par suite, nécessite une dilution plus grande. C'est là, évidemment, un inconvénient qui augmente avec la quantité de sel ajouté; en effet, la trop grande concentration gêne, comme nous le verrons dans la suite, la précipitation de l'acide phosphorique.

D'un autre côté, plus la dilution augmente, plus diminue la richesse centésimale en P_2O_5, plus grandit le pouvoir dissolvant du liquide pour le phosphate ammoniaco-magnésien, et plus difficilement s'opère la précipitation.

25 c. c. de la solution silicique (= 0.0502 SiO_2 = 20.08 °/₀) + 10 c. c. Fe_2Cl_6 (= 0.2 de fer) + 100 c. c. H_2O + 30 c. c. citrate + 10 AzH_3.	Le liquide reste limpide.

Il est à peine besoin de dire que nous nous sommes assurés que la quantité de citrate était suffisante pour maintenir tout le fer en solution.

(1) Pour les essais qui suivent, nous avons préparé une solution de chlorure ferrique renfermant 2 °/₀ de fer.

Digitized by Google

Nous avons repris les solutions dans l'eau régale nos 1, 3, 4 et 21 du tableau I, qui ont donné de mauvais résultats par la méthode citro-mécanique. Les solutions des scories nos 1 et 21 contenaient toutes deux de 15 à 16 °/₀ de silice soluble dans l'eau régale. Les solutions des nos 3 et 4 (phosphates) contenaient du fluor et moins de 5 °/₀ de silice.

1er ESSAI (témoin). — 25 c. c. de chacune de ces solutions de 5 grammes à 500 ER ont été neutralisés partiellement par AzH_3, puis additionnés de 30 c. c. citrate et 10 c. c. AzH_3. Ces quatre essais ont donné de suite un précipité floconneux.

2e ESSAI (avec Fe_2Cl_6). — 25 c. c. des solutions traitées après addition de 5 c. c. de Fe_2Cl_6 (Fe = 0.100) par 30 c. c. de citrate et 10 c. c. AzH_3 (le liquide reste limpide) + mixture :

	Par CM avec Fe_2Cl_6. Pyrophosphate.	Par molybdate. Pyrophosphate.
No 1	0.0396	0.0406
— 3	0.0810	0.0805
— 4	0.1020	0.1020
— 21	0.0653	0.0662

De même les trois phosphates 22, 23, 24 du tableau I traités comme suit :

1er ESSAI (témoin). — 25 c. c. de chacune des solutions dans E. R. (5 grammes à 500) + 25 c. c. H_2O + 30 c. c. citrate + 10 AzH_3. Ces trois essais ont donné après 5 à 10 minutes un précipité floconneux.

2e ESSAI (avec Fe_2Cl_6). — Ces trois solutions ont été traitées comme ci-dessus après addition à chacune de 5 c. c. Fe_2Cl_6 (Fe = 0.1). 25 c. c. de solution ont donné :

	Par CM avec Fe_2Cl_6. Pyrophosphate.	Par molybdate. Pyrophosphate.
No 22	0.0922	0.0920
— 23	0.0926	0.0925
— 24	0.0920	0.0922

Dans les essais qui précèdent, la quantité de fer ajoutée était en excès

Digitized by Google

sur la quantité de silice en solution [1], mais elle ne constituait pas cependant une dose massive. Dans tous les cas, cette quantité n'a pas eu d'action appréciable sur la précipitation de P_2O_5, puisque les résultats par citro-mécanique sont comparables à ceux fournis par la méthode au nitro-molybdate d'ammoniaque. Pour nous rendre compte de l'action d'un grand excès de fer sur la précipitation de l'acide phosphorique, nous avons fait les essais suivants :

25 c. c. de solution acide de phosphate de Na = 0.0402 phosphate	Le liquide reste limpide.
25 c. c. de solution acide de silicate = 0.0508 SiO_2.	
25 c. c de solution de Fe_2Cl_6 = 0.5 de fer . .	
Neutralisé presque complètement par AzH_3 . . .	
Ajouté 30 c. c. citrate + 10 c. c. AzH_3 . .	
Au liquide limpide, ajouté la mixture, etc., filtré après deux heures de repos. Pyrophosphate dosé = ...	0.0016
Quantité réelle ajoutée = ...	0.0402

L'essai qui suit avait pour but de montrer si l'obstacle à la précipitation ne provenait pas, en partie du moins, de la silice.

25 c. c. de solution acide de phosphate de Na = 0.0402 pyrophosphate.
25 c. c. H_2O + 25 c. c. Fe_2Cl_6 (= 0.5 de fer) + 30 citrate + 10 AzH_3.

Le liquide limpide est précipité par la mixture de Mg,

filtré après deux heures et demie de repos.	Pyrophosphate dosé = 0.0047 Quantité ajoutée . = 0.0402

D'autre part :

25 c. c. de la solution de phosphate de Na.
10 c. c. de Fe_2Cl_6 (= 0.2 de fer) + 30 c. c. citrate et 10 c. c. AzH_3.

Précipité par mixture, filtré après vingt minutes de dépôt	Pyrophosphate dosé = 0.0400 Quantité ajoutée . = 0.0402

Donc un grand excès de chlorure ferrique ajouté empêche la précipitation de P_2O_5, mais lorsque la quantité ne dépasse pas 10 c. c. de notre solution = 0.2 de fer, cette quantité est plus que suffisante pour maintenir en solution 0.05 de silice, ce qui correspond à 20 °/₀ (soluble dans l'eau régale), et cette quantité de fer n'exerce pas d'action sur la

[1] En admettant qu'il se forme un silicate de fer.

Digitized by Google

précipitation du phosphate ammoniaco-magnésien. Il semble indifférent d'employer un sel de fer quelconque, pourvu que ce fer soit ajouté à la solution acide.

* * *

Il nous reste à examiner si les sels de fer exercent aussi une action sur la silice des fluo-silicates. Les essais de dosages faits sur les phosphates fluorés mentionnés plus haut (p. 193) nous disposaient à penser que cette action devait s'exercer dans le même sens sur ces composés. Les essais suivants ont confirmé nos prévisions.

Chacun des trois essais a reçu 20 c. c. de solution de phosphate privée de silice (5 grammes de matière à 500 c. c. solution dans l'eau régale), 20 c. c. de solution d'acide fluo-silicique = 0.0644 SiO_2 + 30 c. c. citrate + 10 AzH_3 et H_2O pour avoir un volume total de 90 c. c.

I. Sans fer.	II. Avec 5 c. c. de Fe_2Cl_6.	III. Avec 10 c. c. de Fe_2Cl_6.
Se trouble de suite et précipite abondamment.	Se trouble après 10′ et précipite.	Reste limpide.

Donc les sels de fer exercent leur action aussi bien sur la silice des fluo-silicates que sur la silice provenant des silicates.

* * *

D'après ces essais, on voit qu'une quantité assez grande de fer calculée pour éviter la précipitation de silice dans les solutions des substances qui en contiennent 20 °/₀ soluble dans l'eau régale, permet d'exécuter le dosage de P_2O_5 par citro-mécanique sans que l'on ait à craindre une précipitation de silice et d'alumine, et nous pensons que dans la pratique il serait avantageux d'avoir recours à cette propriété des sels de fer.

La méthode actuelle n'en serait guère modifiée et elle fournirait des résultats plus certains et plus exacts. Les exemples que nous avons déjà donnés le montrent suffisamment.

Nous donnerons dans la suite la façon d'opérer qui nous a paru la plus convenable, et quelques résultats obtenus avec des échantillons à haute teneur en silice soluble dans l'eau régale. Il est bien entendu que ces résultats demandent à être contrôlés par de nombreux dosages et que ces modifications doivent être sanctionnées par la pratique.

Quoi qu'il en soit, il serait téméraire de donner ce procédé comme

Digitized by Google

une méthode générale applicable à tous les cas. On pourrait, en effet, rencontrer des substances contenant de grandes quantités de silice soluble dans l'eau régale qui exigeraient des conditions de dilution exagérées et une quantité de fer telle, qu'elle gênerait la précipitation de l'acide phosphorique.

Ce cas est assurément fort problématique, la teneur des scories étant en général inférieure à 10 %. La teneur la plus élevée que nous ayons rencontrée étant 18.40, nous avons montré que ces scories donnent de bons résultats par citro-mécanique avec addition de sel de fer.

CONCLUSIONS.

On peut conclure de l'ensemble de ces essais que les précipitations de silice peuvent provenir de deux causes : 1° la présence des fluo-silicates ; 2° la quantité de silice en solution, et cela dans chaque cas avec des quantités trop faibles de fer. Ils nous montrent, en effet, que la méthode citro-mécanique n'a jusqu'ici donné de résultats convenables que dans les cas seulement où elle a été appliquée à des scories ou à des phosphates qui, contenant peu de silice, contenaient par contre des quantités plus ou moins grandes de fer en solution (1), ce qui, combiné avec une certaine dilution, retardait assez cette précipitation de silice pour pouvoir effectuer entretemps le dosage de l'acide phosphorique. L'on ne peut guère compter sur l'action de la dilution seule pour éviter cette précipitation, elle est trop incertaine, car on sait que les changements que l'on apporte par la dilution aux solutions colloïdales ne s'effectuent pas immédiatement, mais après un temps plus ou moins long. Ainsi, un échantillon de phosphate traité comme à l'ordinaire a donné par molybdate 0.0805 de pyrophosphate et par citro-mécanique, en ajoutant 100 c. c. d'eau à 25 c. c. de solution, a donné 0.0908, et en ajoutant 200 c. c. d'eau, 0.0876 de pyrophosphate.

Si, par exemple, on pratique l'essai qui consiste à ajouter à la solution acide des scories ou des phosphates, du citrate et de l'AzH_3 dans les mêmes proportions que pour un dosage, sans toutefois ajouter de mixture, on remarque qu'après un temps plus ou moins long, toutes les solutions, même celles qui ont permis d'exécuter le dosage de P_2O_5 par citro-mécanique, donnent lieu à un précipité floconneux.

---

(1) Le dosage du fer dans les scories et les phosphates eût été intéressant; malheureusement, le travail journalier absorbant presque tous nos instants ne nous a pas permis d'épuiser complètement notre sujet, les présentes recherches ayant déjà occupé tous nos loisirs d'une année.

Digitized by Google

Si, au contraire, on ajoute à ces solutions une certaine quantité de sel de fer, la solution devient plus stable. Ceci nous fournit l'explication de ce fait, que le nombre des scories qui permettent le dosage de l'acide phosphorique par citro-mécanique est bien plus grand que le nombre des phosphates naturels, plus pauvres en silice soluble dans l'eau régale. Avec ces derniers, les insuccès, malgré cette teneur moindre en silice, sont infiniment plus fréquents, à cause de leur faible teneur en fer. La couleur des solutions après le traitement à l'eau régale fournit déjà un indice de la richesse ou de la pauvreté en fer. Les solutions de phosphate sont à peine teintées, tandis que les scories, plus riches en fer, donnent des solutions franchement colorées en jaune.

L'addition de citrate à ces solutions accentue encore ces différences d'aspect; les solutions de scories donnent avec ce réactif une coloration jaune ou verte plus ou moins intense, tandis que les solutions de phosphates sont presque incolores.

Au début de ce travail, nous avons cru pouvoir attribuer au fluor les causes des façons différentes dont se comportent à l'égard de la méthode citro-mécanique les phosphates naturels et les scories; nous étions d'autant plus portés à le croire que le traitement préalable de la matière par H_2SO_4 concentré en vue de chasser le fluor, nous avait fourni des solutions qui ne précipitaient plus par l'addition de citrate et d'ammoniaque. C'était verser dans une erreur que nos recherches ultérieures nous ont révélée. Nous verrons bientôt que ce traitement par H_2SO_4 concentré et à chaud agissait non seulement en chassant le fluor, mais aussi en déshydratant la silice qu'en même temps il insolubilisait. Les essais sur les fluo-silicates nous ont cependant montré que les fluorures des phosphates naturels peuvent apporter leur quote-part à la précipitation de silice, mais cette quote-part est faible, en raison même de la faible teneur en fluor de ces phosphates en général. Pour les scories, en tous cas, les traces de fluor que nous y avons rencontrées ne peuvent exercer aucune action sur cette précipitation [1].

L'action des sels de fer s'exerçant, comme on l'a vu, sur la silice des fluo-silicates aussi bien que sur la silice en solution provenant des silicates, laisserait supposer que le fer n'est pas indifférent à la silice. Ce serait aller à l'encontre de la théorie qui enseigne que les solutions de silice précipitent par l'addition des sels métalliques, « et cette action est d'autant plus marquée que la valence du métal est plus élevée [2] ».

---

[1] La quantité de fluor étant faible et d'ailleurs la quantité de fer étant toujours plus que suffisante pour empêcher cette précipitation.

[2] Ostwald, *Chimie analytique*. (Voir note 1, p. 181.)

Digitized by Google

Il faut noter cependant que la présence de citrate nous place en dehors des conditions des expériences des auteurs sur les solutions colloïdales.

Lorsque nous employons le mot « solution » appliqué à la silice, c'est pour ne pas nous écarter du langage courant admis jusqu'ici. On sait, en effet, que la silice ne forme pas, à proprement parler, de solution au sens absolu du mot, et le fait, par exemple, que la dilution retarde la précipitation des flocons pourrait prêter à confusion. Il n'en est rien cependant. Ce que l'on appelle « solution de silice » n'est pour Ostwald qu'une fausse solution (1), c'est-à-dire une solution colloïdale, bien qu'il semble admettre que la silice colloïdale peut avoir une certaine solubilité au sens ordinaire du mot. Les propriétés des solutions colloïdales diffèrent essentiellement des propriétés des autres solutions. Spring considère les colloïdes comme généralement insolubles, mais ne croit pas que la coagulation puisse être considérée comme une preuve d'insolubilité (2). J. Duclaux admet même que les substances colloïdales doivent être considérées comme totalement insolubles ; il n'y a donc pas de solution réelle dans l'eau (3).

Ces quelques considérations nous montrent une fois de plus toute la nécessité de la séparation préalable de la silice si l'on veut se mettre à l'abri des causes d'erreur que peuvent provoquer, au cours des dosages, ses solutions colloïdales que l'on doit considérer comme étant toujours en travail de précipitation (4). Tout dosage rigoureux doit donc être précédé de l'élimination de la silice.

Dans la pratique cependant, là où l'on doit en peu de temps exécuter de nombreux dosages d'acide phosphorique, l'élimination de la silice est une opération longue et ennuyeuse qu'il serait désirable de pouvoir éluder.

Pour ces cas, il est probable que la méthode citro-mécanique avec addition de fer pourrait rendre de réels services.

---

(1) Ostwald, *Principes scientifiques de la chimie analytique.* — Idem, *Éléments de chimie inorganique.*

(2) *Bulletin de la Société chimique,* **48**, 166 (1887).

(3) Jacques Duclaux, *Recherches sur les substances colloïdales.*

(4) Des solutions de scories conservées pendant plusieurs mois laissent déposer la silice sous forme d'une masse gélatineuse qui se sépare nettement du liquide surnageant.

Digitized by Google

CHAPITRE III.

I. — Méthode citro-mécanique avec addition de sel de fer.

Les chiffres des dosages renseignés au tableau suivant ont été obtenus en opérant comme il est dit ci-dessous :

TABLEAU XVI.

NUMÉROS.	PYROPHOSPHATE par nitro-molybdate.	P_2O_5 °/o correspondant.	PYROPHOSPHATE par CM + Fer.	P_2O_5 °/o correspondant.
1	0.0395	10.11	0.0390	9.98
3	0.0805	20 61	0.0817	20.92
4	0.1010	25.86	0.1017	26.04
5	0.1003	25.68	0.1007	25.78
6	0.0436	11.16	0.0425	10.88
8	0.0923	23.63	0.0930	23.81
9	0.0947	24.24	0.0952	24.37
10	0.0410	10.50	0.0392	10.04
11	0 0378	9.68	0.0375	9.60
14	0.0607	15.54	0.0601	15.39
15	0.0686	17.56	0.0680	17.41
17	0.0694	17.77	0.0690	17.66
18	0.0794	20.33	0.0787	20.15
19	0.0955	24.45	0.0945	24.19
21	0.0662	16.95	0.0655	16.77
22	0.0920	23.55	0.0922	23.60
23	0.0925	23.68	0.0926	23.71
24	0.0922	23.60	0.0920	23.55

2gr5 de matière + 100 d'eau + 50 c. c. d'eau régale, ébullition 1/2 heure, porté le volume à 250.

25 c. c. de cette solution + 25 c. c. solution de Fe_2Cl_6 (1) + 50 c. c. H_2O ajouté 30 c. c. citrate (2) et 15 c. c. d'AzH_3 (densité 0.91).

(1) Cette solution de F_2Cl_6 a été obtenue en portant 100 c. c. de la solution à 2 °/o de fer à 500 c. c.

(2) Contenant 10 grammes d'acide citrique.

Digitized by Google

On place à l'agitateur une demi-heure en laissant tomber goutte à goutte 50 c. c. de mixture magnésienne, laisse déposer une heure, filtre en décantant le liquide surnageant le précipité. On lave une fois le filtre avec l'AzH_3 à 10 °/₀ contenant 10 c. c. de citrate pour 100 c. c. On rince les parois du verre avec ce liquide et amène le précipité sur le filtre. On lave encore une fois le filtre et le précipité avec l'AzH_3 additionnée de citrate et continue le lavage comme à l'ordinaire à l'AzH_3 diluée.

Les échantillons du tableau XVI (page précédente) sont ceux du tableau I ayant donné de mauvais résultats par citro-mécanique.

Nous avons appliqué le même mode de traitement à des échantillons quelconques; nous avons toujours trouvé des résultats concordant avec ceux fournis par la méthode au molybdate.

TABLEAU XVII.

NUMÉROS.	NATURE de l'échantillon.	PYROPHOSPHATE par molybdate.	P_2O_5 °/₀ correspondant.	PYROPHOSPHATE par CM + Fer.	P_2O_5 °/₀ correspondant.
25	Phosphate.	0.0998	25.55	0 0996	25.50
26	Id.	0.0905	23.17	0.0891	22.81
27	Id.	0.1018	26.06	0.1018	26.06
28	Scorie.	0.0578	14.80	0.0565	14.46
29	Id.	0.0660	16.90	0.0650	16.64
30	Phosphate.	0.0520	13.31	0.0515	13.18
31	Id.	0.0605	15.49	0.0596	15.26
32	Id.	0.0890	22.78	0.0895	22.91
33	Id.	0.0747	19.12	0.0745	19.07
34	Id.	0.0762	19.51	0.0765	19.58
35	Id.	0.0640	16.38	0.0645	16.51

II. — Méthode sulfurique.

Comme méthode générale de dosage de P_2O_5 total, applicable à tous les cas, nous préconisons le traitement préalable de la matière à chaud par H_2SO_4 concentré. Ce traitement présente l'avantage d'insolubiliser

Digitized by Google

la silice en chassant le fluor. L'examen des scories, qui ne contenaient que des traces de cet élément, donnant avec le citrate et l'AzH_3 un abondant précipité, écartait toute possibilité de relation entre le fluor et la silice. L'acide sulfuriqe concentré, en agissant sur ces scories, devait donc avoir une autre action que celle de chasser le fluor. Cette autre action ne pouvait que porter sur la silice. Pour nous en assurer, nous avons dosé la silice dans les solutions provenant du traitement sulfurique et dans les solutions provenant du traitement ordinaire à l'eau régale.

	5 grammes de matière traités par H_2SO_4 solution dans ER à 500 c. c. 25 c. c. donnent en silice.	5 grammes de matière solution dans ER à 500 c. c. 25 c. c. donnent en silice.
	—	—
N° I.	0.0020	0.0398
— II.	0.0024	0.0144
— III.	0.0036	0.0104
— IV.	0.0006	0.0100
— V.	0.0010	0.0095
— VI.	0.0016	0.0460

Ces échantillons sont ceux du tableau I, page 169.

Donc le traitement préalable de la matière par H_2SO_4 concentré élimine la silice. Ces chiffres montrent que ce traitement laisse un peu de silice non insolubilisée; on pourrait sans doute pousser plus loin cette insolubilisation en chauffant plus parfaitement. L'élimination de la silice par ce procédé est donc rapide, puisqu'elle s'effectue en quelques minutes et que ce temps suffit à désagréger la matière, rendant soluble presque tout son acide phosphorique (1).

Méthode par traitement préalable de la prise d'essai par H_2SO_4 *concentré.* — 2gr5 de matière sont introduits dans un ballon jaugé en verre d'Iéna bien sec (2). On ajoute 10 c. c. de H_2SO_4 concentré, on chauffe sur une toile métallique en agitant, afin d'empêcher l'adhérence au fond; on

(1) Toutefois, afin d'obtenir une solubilisation plus complète de P_2O_5 et pour rendre soluble le sulfate d'alumine traité par l'excès de H_2SO_4 dans le cas où l'on doit opérer le dosage du fer et Al, il est nécessaire de chauffer 10 à 15′ avec eau régale.

(2) Dans le cas des phosphates contenant beaucoup de fluor, il est préférable de se servir d'une capsule en platine.

Digitized by Google

chauffe quelques minutes, jusqu'à l'apparition de vapeurs sulfuriques (1). On laisse refroidir, puis on ajoute avec précaution, par petites quantités, de l'eau pour avoir un volume total d'environ 100 c. c., on ajoute 25 c. c. eau régale, chauffe 10 minutes à l'ébullition au bain de sable, refroidit, porte au volume et filtre. On prélève 25 c. c. du filtrat, ajoute pour les phosphates naturels 5 ou 10 c. c. de solution de F_2Cl_6 (2).

On neutralise partiellement par l'ammoniaque, refroidit si c'est nécessaire, ajoute 30 c. c. de citrate (3) + 15 c. c. d'AzH_3 et 35 c. c. de mixture Mg, agite une demi-heure mécaniquement, filtre après une heure de dépôt, lave et calcine.

Les chiffres du tableau XVIII (page suivante), ont été obtenus par cette méthode en opérant sur les échantillons du tableau I, page 169, qui ont donné de mauvais résultats par la méthode citro-mécanique.

Appendice.

Méthode Wagner (pour scories). — Il nous reste à dire un mot du dosage de P_2O_5 soluble dans l'acide citrique à 2 °/. (méthode Wagner).

Lorsque l'on ajoute du citrate et de l'AzH_3 à la prise d'essai, la présence de H_2S dans cette solution détermine la formation d'un précipité de sulfure de fer qui fausse les résultats. On obvie à cet inconvénient en traitant les 50 c. c. devant servir au dosage par 5 c. c. de HNO_3 (1.2) et chauffant à l'ébullition pour détruire H_2S. Le liquide refroidi est additionné de 30 c. c. de citrate + 15 AzH_3 et continue comme à l'ordinaire.

L'application de la méthode citro-mécanique à ce dosage nous ayant

---

(1) Il ne faut pas confondre les vapeurs sulfuriques avec les vapeurs blanches abondantes dues au SiF_4 qui se dégagent lorsque l'on chauffe des phosphates contenant du fluor avec H_2SO_4. Ces vapeurs, dues au fluorure de silicium en présence de l'humidité, se dégagent d'abord, les vapeurs sulfuriques ensuite.

(2) Cette addition de Fe_2Cl_6 n'est pas nécessaire lorsque le traitement par H_2SO_4 a été bien fait, ni pour les scories.

(3) On peut employer indifféremment le citrate alcalin formule Petermann ou un citrate composé comme suit : 500 grammes d'acide citrique sont dissous dans l'eau, on neutralise par AzH_3 en excès et porte le volume à 2 litres; prendre pour un dosage 40 c. c. = 10 grammes acide citrique.

(4) Si l'on compare les chiffres obtenus par la méthode molybdique dans les tableaux XVI, XVII et XVIII avec les chiffres obtenus par la même méthode dans le tableau I, page 169, on constatera de légères différences. Cela tient à ce que nous avons opéré sur de nouvelles solutions pour ces trois derniers tableaux, ce qui nous a obligés à refaire de nouveaux dosages au molybdate sur ces nouvelles solutions.

Digitized by Google

TABLEAU XVIII.

NUMÉROS.	NATURE de l'échantillon.	PYROPHOSPHATE par molybdate (1)	P_2O_5 °/o correspondant.	PYROPHOSPHATE CM sulfurique.	P_2O_5 °/o correspondant.
1	Scorie.	0 0406	10.39	0.0402	10.29
3	Phosphate.	0.0805	20.61	0.0804	20.58
4	Id.	0.1026	26.27	0.1016	26.01
5	Id.	0.1000	25.60	0.1000	25.60
6	Scorie.	0 0430	11.01	0.0426	10.91
8	Phosphate.	0.0924	23.65	0.0930	23.81
9	Id.	0.0947	24 24	0.0939	24.04
10	Scorie.	0.0400	10.24	0.0396	10.14
11	Id.	0.0387	9.91	0.0377	9.65
14	Id.	0.0626	16.03	0.0625	16.00
15	Id.	0.0686	17.56	0.0692	17.72
17	Craie.	0.0694	17.77	0.0692	17.72
18	Phosphate.	0.0794	20 33	0.0800	20.48
19	Id.	0.0955	24.45	0.0952	24.37
21	Scorie.	0.0662	16.95	0.0655	16.77
22	Phosphate.	0.0920	23.55	0.0915	23.42
23	Id.	0.0925	23.68	0.0918	23.50
24	Id.	0.0922	23.60	0.0914	23.40

parfois fourni des chiffres exagérés, nous avons répété quelques-uns de ces dosages (2) en ajoutant du chlorure ferrique, ce qui nous a donné des chiffres concordant avec ceux fournis par la méthode molybdique.

Nous nous proposons, dans la suite, d'étudier cette question d'une façon plus approfondie.

Liége, Laboratoire d'analyses de l'État, février 1906.

(1) Note 4 de la page 202.

(2) Le dosage de P_2O_5 soluble dans l'acide citrique (Wagner) étant moins souvent demandé, nous n'avons pu observer que peu de cas.

Digitized by Google

REVUE DES JOURNAUX

CHIMIE ORGANIQUE.

HENRY, L. (Louvain). — **A propos des explosifs à base de nitroglycérine.** (*Bull. Classe sciences Acad. Belg.*, 1906, 60-61.)

L'auteur fait remarquer que l'un des éthers halonitriques de la glycérine, préparé par lui en 1870, la dinitro-monochlorhydrine, vient de recevoir une application industrielle, notamment dans la réduction de la congélabilité de la nitroglycérine sans en diminuer la force explosive. A. J. J. V.

HENRY, L. (Louvain). — **Sur l'addition de l'acide chlorhydrique à l'oxyde d'isobutylène.** (*Comptes rendus, Paris,* 1906, 26 fév.)

L'oxyde d'isobutylène se combine à l'acide chlorhydrique gazeux ou en solution aqueuse pour donner la chlorhydrine isobutylénique β $(CH_3)_2$ CCl — CH_2OH, la chlorhydrine α étant $(CH_3)_2$ C (OH) — CH_2Cl. La chlorhydrine β et son éther acétique ont un point d'ébullition plus élevé que les produits correspondants α. Les deux chlorhydrines se dissolvent dans l'acide chlorhydrique concentré, mais l'α donne le chlorure d'isobutylène, tandis que la β reste inaltérée.

L'acide nitrique transforme la chlorhydrine β en un éther nitrique $(CH_3)_2$ CCl — CH_2 (NO_3) ; l'oxydation par l'acide nitrique attaque à peine à froid le dérivé α, tandis que le produit β est transformé en acide chloro-isobutyrique. A. J. J.V.

SWARTS, J. (Gand). — **Sur l'acide difluorchloracétique.** (*Bull. Classe sciences Acad. Belg.*, 1906, 42-51.)

L'acide difluorbromacétique ne se laisse que très difficilement obtenir aux dépens de l'acide difluoracétique sur lequel on fait agir le brome. L'acide difluorchloracétique CCl_2 Fl — CO_2H se produit par l'action directe du chlore gazeux sur l'acide difluoracétique sec, sous l'influence de la lumière solaire; la réaction demande un mois quand elle porte sur 12 grammes de substance.

Digitized by Google

L'acide difluorchloracétique n'attaque pas le verre; il fond à 22°5 et bout à 121°5; il fume à l'air; il est plus volatil que les autres acides acétiques trisubstitués et est plus fortement ionisé en solution que l'acide dichlorfluoracétique. Parmi les sels, le sel d'argent est très instable en présence de l'eau; il se décompose rapidement d'après la formule : $2\ CCl\ Fl_2 . CO_2\ Ag + 4\ H_2O = Ag_2C_2O_4 + H_2C_2O_4 + 2\ HCl + 4\ HFl$.

Il est impossible d'obtenir du méthane trihalogéné quand on traite les difluorchloracétates par la soude caustique. A. J. J. V.

Delacre, M. (Gand). — **Sur la constitution des benzopinacolines α et β.** (*Bull. Classe sciences Acad. Belg.*, 1906, 62-70.)

Discussion des formules attribuées à la benzopinacoline α $(C_6H_5)_2 . C — C (C_6H_5)_2$ (O) et à la benzopinacoline β $(C_6H_5)_3\ C . CO . C_6H_5$. La déshydratation de la benzopinacone en milieu acétique donne, suivant les cas, l'isomère α ou l'isomère β. Les alcalis scindent les deux benzopinacolines de la même manière, mais le dérivé β plus difficilement que le dérivé α. Les deux benzopinacolines distillent dans le vide à la même température sans décomposition; à pression ordinaire, elles donnent du triphénylméthane. Le sodium réduit l'isomère α en tétraphényléthane symétrique et scinde l'isomère β; le zinc-éthyle réduit l'isomère β et est sans action sur l'isomère α. A. J. J. V.

Delacre, M. (Gand). — **Résultats complémentaires sur la constitution de la pinacoline et de ses dérivés.** (*Bull. Classe sciences Acad. Belg.*, 1906, 7-41.)

Il existe, à côté du chlorure non saturé ordinaire de formule vraisemblable $(CH)_3\ C . CCl — CH_2$, bouillant à 97° et correspondant au chlorure de Favorski $(CH_3)_3\ C . C_2H_3Cl_2$, un autre chlorure non saturé bouillant vers 93°.

Le pseudobutyléthylène chauffé longtemps avec de l'acide chlorhydrique donne exclusivement un dérivé symétrique. La durée de la chauffe aurait pu être la cause d'une complète élimination du dérivé dissymétrique; toutefois, en chauffant longtemps avec de l'acide bromhydrique concentré, on n'arrive pas à ce résultat.

Quand on chauffe sous pression la bromhydrine du pseudobutyléthylène avec de l'acétate de potassium, on obtient une acétine, correspondant à l'alcool primaire $(CH_3)_3\ C . CH_2 — CH_2OH$, donnant par oxydation un acide de même grandeur moléculaire et dont l'éther bromhydrique ne s'isomérise pas quand on le chauffe en présence d'acide bromhydrique.

Au sujet de la règle de Markownikow sur la fixation de l'halogène au carbone, l'auteur fait remarquer que l'acide bromhydrique ne donne pas seulement des dérivés primaires en solution acétique, mais aussi en solution aqueuse.

Digitized by Google

La synthèse de Grignard ne peut s'appliquer pratiquement à la préparation des alcools pinacoliques secondaire et tertiaire.

La pinacoline de formule kétonique $(CH_3)_3$ C. CO CH_3 s'obtient aux dépens du bromure $(CH_3)_3$C. CBr_2 CH_3 et par l'action du zinc-méthyle sur le chlorure$(CH_3)_3$. C. COCl; mais elle se prépare aussi par le bromure $(CH_3)_2$ CBr. CBr. $(CH_3)_2$ et par la déshydratation de la pinacone symétrique. Quoique l'auteur considère comme impossible de maintenir la formule kétonique, il signale qu'il est difficile d'affirmer la formule oxyde, et il admet qu'une formule double seule peut rendre compte des réactions. A. J. J. V.

WUYTS, H. (Bruxelles). — **L'action des disulfures organiques sur les halogéno-organo-magnésiens. (Méthode de synthèse de sulfures mixtes.)** (*Bull. Soc. chim. Paris,* 1906, 35, 166-169.)

Les disulfures à deux radicaux identiques, en agissant sur des organo-magnésiens à radical différent de celui des disulfures, donnent des sulfures mixtes d'après le schéma

$$R - S - S - R + R' - Mg - X = R - S - R' + R - S - Mg - X.$$

La méthode est applicable à la synthèse aussi bien dans la série grasse que dans la série aromatique, excepté dans le cas de radicaux hydrocarburés très complexes, comme dans le cas du diphénylméthylmercaptan et du thiobornéol.

L'auteur a obtenu ainsi : 1° le sulfure d'éthyle et de phényle, bouillant à 202-205°, aux dépens du disulfure de phényle et de l'éthylbromure de magnésium ; 2° le sulfure de phényle et d'α-naphtyle, distillant à 245-256° (Bar. = 43 millimètres), aux dépens du disulfure de phényle et de l'α-naphtylbromure de magnésium; 3° le sulfure d'éthyle et d'isobutyle, bouillant à 132-134°, aux dépens du disulfure d'éthyle et de l'isobutylchlorure de magnésium. A. J. J. V.

DUGUET, M. (Liége). — **Sur les écarts constatés dans les points de fusion de quelques nouvelles amides dérivant des acides sulfuriques aliphatiques.** (*Bull. Classe sciences Acad. Belg.,* 1906, 87-120.)

L'auteur a préparé autrefois plusieurs sulfamides et sulfanilides aliphatiques: dans cette note, il décrit la préparation et les propriétés des nouvelles amides suivantes :

Amide de l'acide β propansulfonique CH_3 CH SO_2 NH_2CH_3, f. 79°, phénylamide de l'acide β propansulfonique $(CH_3)_2$ CH SO_2 NH C_6 H_3, f. 84°, naphtylamide — 1 — de l'acide β propansulfonique C_3 H_7. SO_2 NHC_{10} H_7, f. 134°, amide de l'acide butansulfonique normal C_4 H_9 SO_2 NH_2, f. 45°, phénylamide de l'acide butansulfonique

Digitized by Google

normal $C_4 H_9 SO_2 NHC_6 H_5$, f. de — 10° à — 15°, présentant à haut degré la propriété de la surfusion, naphtylamide — 1 — de l'acide butansulfonique normal $C_4 H_9 SO_2 NH C_{10} H_7$, f. 60°5, naphtylamide — 1 — de l'acide méthane-sulfonique $CH_3 SO_2 NH C_{10} H_7$, f. 125°-126°, naphtylamide — 1 — de l'acide éthansulfonique $C_2 H_5. SO_2. NH. C_{10} H_7$, f. 66°, naphtylamide — 1 — de l'acide α propansulfonique $C_3 H_7 SO_2 NH. C_{10} H_7$, f. 84°, naphtylamide — 1 — de l'acide β méthylpropan — α sulfonique (composé isobutylique) $C_4 H_9 SO_2 NH C_{10} H_5$, f. 107°, naphtylamide de l'acide β méthylbutan δ sulfonique (composé isoamylique) $C_5 H_{11} SO_2 NH C_{10} H_7$, f. 90-91°.

Quand on compare les points de fusion de ces combinaisons et de celles préparées antérieurement, on constate que la fusibilité augmente à mesure que s'élève le poids moléculaire. Ce semble être le premier cas d'une exception importante à la règle générale suivant laquelle la fusibilité diminue à mesure que les corps ont des molécules plus compliquées. A. J. J. V.

Chimie biologique.

Nolf, P. (Liége). — **Contribution à l'étude de la coagulation du sang.** (*Bull. Classe sciences Acad. Belg.*, 1906, 71-87.)

Léon Fredericq résume ainsi ce travail : « M. Nolf, amené par des observations sur l'animal à l'étude de la coagulation *in vitro*, fait part dans cette note d'expériences qui tendent à démontrer que la substance désignée par les physiologistes sous le nom de thrombine est le produit d'union de deux substances, dont la première est fournie par les leucocytes ou les cellules endothéliales, et la seconde par le foie. Cette dernière ne serait autre chose que l'antithrombine des auteurs. Il préfère l'appeler hépatothrombine. La substance leucocytaire qu'il nomme leucothrombine est un ferment protéolytique qui opère la digestion de la fibrine à laquelle il est incorporé. Cette constatation amène l'auteur à faire de la coagulation du sang une adaptation à des nécessités spéciales des phénomènes de la nutrition azotée des tissus. » A. J. J. V.

Vandevelde, A. J. J. (Gand). — **De Kieming der Zaadplanten Spermatophyten.** (**La germination des spermatophytes**; 3e partie, fin.) — (*Uitgave van het Kruidkundig Genootschap Dodonæa*, 1906, 307-536.)

Cette troisième et dernière partie comprend l'étude de l'influence de la lumière, de l'électricité et du magnétisme, des propriétés propres aux graines, telles que leur grandeur et leur origine. Les pages 337 à 485 sont consacrées à la physiologie chimique : action des substances chimiques, substances de réserve, transformation chimique avant et pendant la maturation, et pendant la germination. Les pages

Digitized by Google

485 à 535 sont consacrées à quelques notes de biologie et de tératologie, ainsi qu'au deuxième supplément à la liste bibliographique. Un grand nombre de résultats de recherches personnelles sont consignés dans les chapitres relatifs à l'action de la lumière, l'influence de la grandeur des graines et à l'action des réactifs chimiques.

A. J. J. V.

ZUNZ, E. (Bruxelles). — **Contribution à l'etude des propriétés antiprotéolytiques du sérum sanguin.** (*Bull. Acad. médecine Belgique,* 1905.)

Zunz étudie la rapidité de dissolution de l'albumine coagulée, sérum sanguin et blanc d'œuf, dans des tubes de Mett. Il prépare le suc pancréatique inactif par injection de sécrétine de Bayliss et Starling, qu'il réactive par l'entérokinase de Dastre et Stassano, aux dépens de chiens. Les nombreuses déterminations amènent l'auteur aux conclusions suivantes : Le sérum sanguin du chien empêche plus ou moins la digestion des substances albuminoïdes coagulées (sérum sanguin de cheval, blanc d'œuf) par le suc pancréatique activé par l'entérokinase, par le suc pancréatique actif et par la pepsine. Les propriétés antiprotéolytiques du sérum vis-à-vis du suc pancréatique activé par l'entérokinase augmentent d'ordinaire quelque peu après l'ingestion de viande crue de cheval.

Les propriétés antiprotéolytiques du sérum de chien sont dues, en partie tout au moins, à des antiferments, antipepsine, antikinase, antitrypsine. Le sérum sanguin du chien contient un ferment protéolytique qui attaque faiblement le sérum coagulé, mais n'a aucune action sur le blanc d'œuf coagulé, et une kinase qui active le suc pancréatique inactif.

A. J. J. V.

GOEBEL, O. (Gand). — **Sur les propriétés osmotiques des trypanosomes.** (*Ann. Soc. médecine, Gand*, 1906, 72, 13-20.)

Le cytoplasme du trypanosome semble limité par une membrane enveloppante constituée, comme celle d'un globule rouge, d'un substratum semi-perméable, laissant passer certains sels et empêchant le passage de certains autres. La teneur du milieu en éléments salins a une grande influence sur la vitalité du parasite.

A. J. J. V.

ZUNZ, E. (Bruxelles). — **Contribution à l'étude de l'activation du suc pancréatique par les sels.** (*Bull. Soc. sciences médicales et nat. Bruxelles*, 1906.)

Les expériences entreprises sur l'activation du suc pancréatique par les sels ont conduit aux résultats suivants :

Les solutions aqueuses saturées de nitrate de magnésium, et à un moindre degré celles de nitrate de baryum, de strontium et de lithium, peuvent donner au suc pancréatique, inactif par lui-même, la propriété de digérer les substances

Digitized by Google

albuminoïdes coagulées. Celles-ci ne doivent, en effet, nullement être traitées au préalable par certains colloïdes colorants. Le temps latent nécessaire pour l'activation du suc et la marche de la protéolyse diffèrent selon le sel employé.

Les sels qui activent le suc pancréatique paraissent agir d'une manière analogue aux kinases. Une bonne partie de ces sels, du moins pour les nitrates de calcium et de magnésium, sert à précipiter le carbonate de sodium, et la quantité de ces sels réellement utilisée pour activer le suc n'est pas très considérable, surtout pour le nitrate de calcium. A. J. J. V.

ZUNZ, E. (Bruxelles). — **Recherches sur l'activation du suc pancréatique par les sels** (2e communication). (*Bull. Soc. sciences méd. et nat. Bruxelles*, 1906, mars, 21 pp.)

Les nouvelles recherches de l'auteur avec les sels de calcium, de magnésium, de baryum et de strontium de divers acides démontrent que le sel ajouté au suc pancréatique inactif n'intervient pas en sensibilisant l'albumine, mais agit sur le suc lui-même, qu'il active d'une manière analogue à l'entérokinase. A. J. J. V.

VANDEVELDE, A. J. J. (Gand). — **Ueber die Bestimmung der Giftigkeit chemischer Verbindungen durch die Bluthämolyse; IIIe Mitteilung. (Sur la détermination de la toxicité des combinaisons chimiques par l'hémolyse du sang**; 3e communication.) (*Chemiker Zeitung*, 1906, 30, 296-297.)

Détermination de la toxicité d'un certain nombre d'œthrols préparés par Noerdlinger (Flörsheim) dont le coefficient critique varie de 0.16 à 0.42, d'alcools et de leurs dérivés. La toxicité augmente avec le nombre d'atomes de carbone dans les séries alcools, aldéhydes, kétones et éthers: dans la série des acides gras, la toxicité diminue jusqu'à l'acide butyrique pour s'élever ensuite. L'heptine a un coefficient critique de 1.22 et est, par conséquent, 82 fois plus vénéneuse que l'alcool éthylique. A. J. J. V.

WILLENZ, M. (Anvers). — **Sur la recherche du sang par les procédés chimiques.** (*Revue générale de chimie*, 1906, 9, 69-75.)

Étude du procédé de Van Deen par la teinture de gaïac, et des perfectionnements de cette méthode. La réaction, obtenue ou non par l'intermédiaire de l'eau oxygénée ou de l'essence de térébenthine, est provoquée 1° par les oxydases que l'on peut d'ailleurs détruire, en chauffant les liquides à examiner à une température comprise entre 75° et 100° C., et 2° par l'hémoglobine.

Étude de la réaction catalytique de l'eau oxygénée, d'après les travaux de Loew, de Ville et Moitessier, de Senter, de Vandevelde, Schoenfeld et Leboucq, de la réaction de Schaer-Rossel au moyen de l'aloïne en solution dans l'alcool ou dans

Digitized by Google

l'hydrate de chloral; de la réaction de Meyer, perfectionnée par Utz, au moyen d'une solution alcaline de phénolphtaline, produit de réduction de la phénolphtaléine.

C'est cette dernière réaction, donnant une coloration rosée en présence de traces de sang et de 2 à 3 gouttes d'eau oxygénée à 0.1 °/₀, qui est la plus sensible.

A. J. J. V.

Chimie alimentaire.

André, J.-B. (Bruxelles), et Vandevelde, A. J. J. (Gand). — **Méthodes suivies en Autriche pour l'analyse des denrées alimentaires** (suite). (*Revue générale de chimie*, 1906, 9, 85-90 et 109-114.)

Extrait du *Codex alimentarius austriacus*, résumé et traduction, au sujet des légumes et fruits, des épices, du thé, du café, du cacao, des sucres et de leurs dérivés, jus et sirops de fruits, vin, bière, alcools et spiritueux, vinaigre, ustensiles.

A. J. J. V.

Vandevelde, A. J. J. (Gand). — **Sur l'appréciation de la toxicité des spiritueux à essences par la méthode hémolytique.** (*Bull. denr. alimentaires*, 1906, Annexes, 17-31.)

Application des résultats obtenus par l'auteur dans ses recherches de détermination du pouvoir toxique par l'hémolyse, en vue de l'arrêté royal du 22 décembre 1905, modifiant l'arrêté du 31 décembre 1902.

Les essences d'anis et de badiane ayant le même coefficient de toxicité, le dosage biochimique de ces substances dans la liqueur d'anisette est facile. Il faut toutefois obtenir pour l'alcool une concentration uniforme suffisante pour permettre les dilutions et maintenir dans les liquides dilués les essences à l'état dissous, et dissoudre dans les liquides à étudier du chlorure sodique, de manière à maintenir l'isotonie des globules sanguins.

La méthode consiste à distiller d'abord le liquide ramené au degré uniforme de 50 V °/₀, à obtenir un distillat titrant également 50 V °/₀, que l'on dilue ensuite par de l'alcool à 50 V °/₀. Dans les conditions de l'expérience, l'écart toxique pour des liqueurs à 0.3 G. V. °/₀ d'essences, limites maximales de la loi, est 8.7388 et constitue un indice de toxicité pouvant servir à définir la tolérance de l'arrêté royal du 22 décembre 1905.

L'auteur se propose d'étendre cette recherche aux autres spiritueux.

A. J. J. V.

Digitized by Google

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE

DE BELGIQUE

Vingtième année. — N° 7 — Juillet 1906.

COMITÉ CENTRAL.

Extraits du procès-verbal de la séance du 13 juin 1906.

Présents : MM. H. Van Laer, président, J. Graftiau, A. Herlant, Lejeune, Lucion, Ch. Masson et J. Wauters, secrétaire général.

Excusés : MM. Crismer, Hoton, Lonay, Mainsbrecq, Puttemans et Vandevelde.

* * *

Est admis membre effectif :

Pour la Section de Bruxelles.

M. **Larochaymond, Georges,** chimiste à Wavre, présenté par MM. Lejeune et Meurice.

* * *

Sont admis membres associés :

Pour la Section de Mons.

M. **Greiner, René,** 8, rue des Fripiers, à Mons;

M. **Meyer, Jean,** à Wasmuël;

M. **Wargnies, Edmond,** 8, rue des Fripiers, à Mons, étudiants à l'École des mines du Hainaut, présentés par MM. Mirland et Ledoux.

* * *

Le Comité décide qu'une excursion sera organisée pour le milieu de juillet à Boom et à Hemixem.

Le Secrétaire général.
J. WAUTERS.

Digitized by Google

SECTION DE BRUXELLES.

Séance du 25 avril 1906.

Présidence de Mlle **J. Van Duuren**, vice-présidente.

Présents : MM. Chavanne, Commelin, Cosyns, Crismer, Drapier, Fürstenhoff, J. Ghysen, Granzella, Pauwels, Robert, Timmermans, Wolfs et Dony, secrétaire.

M. **le Secrétaire** donne lecture du procès-verbal de la dernière séance, qui est adopté sans observation.

L'ordre du jour appelle une communication de **M. J. Timmermans**, sur *Quelques progrès récents dans l'étude des températures critiques de dissolution.* M. Timmermans rappelle à grands traits les travaux de Duclaux, Pfeiffer, Bancraft, Alexeieff, Crismer et Schreinemakers sur ce sujet, puis il expose en détail ses expériences personnelles qui ont donné des résultats intéressants. Il a étudié l'influence qu'exerce sur la température critique de dissolution de deux corps liquides la présence d'un troisième, soit que ce dernier soit soluble dans l'un d'eux et insoluble dans l'autre, soit qu'il soit soluble à la fois dans les deux autres. (Exemples : eau, phénol et naphtaline; eau, phénol, acide borique, etc.)

M. Timmermans définit dans chacun de ces cas la variation de la température critique en fonction de la concentration du troisième corps. D'une manière générale, on peut produire, par l'introduction d'une troisième substance soluble, le mélange de deux liquides formant un système hétérogène. Il existe des applications pratiques de ce principe; ainsi l'aluminium en quantité modérée peut favoriser le mélange de zinc et de plomb fondus, dans la pratique de la désargentation du plomb.

M. Timmermans étudie, d'autre part, le phénomène inverse de la séparation d'un système homogène de deux liquides en deux couches hétérogènes par addition d'une substance soluble exclusivement dans l'un des deux liquides; exemple : un mélange d'eau, d'alcool et de carbonate sodique. C'est le phénomène de la précipitation physique dont M. Timmermans donne une théorie.

M. **Crismer** présente quelques observations et trouve dans certains résultats exposés une confirmation de ses études antérieures. Il signale d'intéressants phénomènes de précipitation physique.

M. **G. Cosyns**, à propos des *Formules de structure en chimie minérale,* montre la relation qui existe entre la stabilité de certains silicates, leur résistance aux agents chimiques et leur structure moléculaire. On

Digitized by Google

peut dans certains cas d'instabilité relative réaliser par réaction lente, en tube scellé, la transformation d'un silicate en un autre; M. Cosyns a opéré ainsi, par chauffage en présence de KOH, la transformation de l'andalousite en mica par une sorte de condensation et le passage du grenat à l'état de sadalite en présence de NaCl aq., par transposition moléculaire. Ces réactions sont réversibles.

M. **Timmermans** propose une entente concertée entre la Société chimique et d'autres sociétés intéressées pour obtenir certaines réformes relatives aux ouvrages et publications scientifiques de la Bibliothèque royale. Après une courte discussion, on décide de charger le Comité central de l'initiative nécessaire.

M. **Dony** pense que la Section s'honorerait en adressant à Mme Curie ses condoléances à l'occasion de la mort douloureuse de l'éminent physicien Pierre Curie, dont les derniers travaux intéressent au plus haut point la science chimique. L'Assemblée se rallie unanimement à cette proposition.

Le Secrétaire,
O. Dony.

Digitized by Google

TRAVAUX ORIGINAUX

Étude sur la structure microscopique de certains alliages du cuivre,

par le Dr Jules JACOBSEN,

Un corps métallique quelconque (corps simple, alliage ou corps composé), possédant en chacune de ses parties, si petite qu'on puisse l'obtenir par des divisions mécaniques, une composition chimique constante, est chimiquement homogène par définition, mais il ne s'ensuit pas nécessairement qu'il soit mécaniquement homogène. En effet, sous l'influence de différentes forces et notamment de tensions ou compressions que déterminent pendant le chauffage ou le refroidissement les inégalités de température de la masse, on constate à l'aide du microscope que tout corps métallique s'organise en éléments figurés qui peuvent, suivant les circonstances, être plus ou moins différenciés et individualisés.

Il en est de même à plus forte raison si le corps considéré n'est pas chimiquement homogène.

Les corps métalliques sont, jusqu'à un certain point, analogues aux roches, et comme l'étude des roches a donné naissance à une science spéciale, la pétrographie, de même la connaissance exacte des métaux a exigé la création d'une science correspondante, la métallographie microscopique.

Les métallurgistes les plus expérimentés avaient depuis longtemps reconnu l'insuffisance de l'analyse chimique, ainsi que de l'examen des cassures et des essais mécaniques pour les renseigner sur la constitution réelle des métaux et sur les moyens de leur communiquer les qualités les mieux appropriées à leur usage.

Digitized by Google

L'étude microscopique de la structure des métaux et la représentation de leurs aspects par le dessin et la photographie sont devenues l'un des modes d'investigation les plus utiles aux métallurgistes.

Grâce aux études micrographiques dont Sorby et Osmond ont été les initiateurs, et aux recherches chimiques et physiques poursuivies simultanément en France, en Angleterre, en Allemagne, dans les Pays-Bas, en Autriche, aux États-Unis, la connaissance de la constitution des fontes et des aciers au carbure a fait de grands progrès depuis quelques années.

On était arrivé par les seuls procédés chimiques à caractériser quatre états de carbone :

1° Le *graphite* ou carbone libre cristallisé, inattaquable par les acides, même concentrés;

2° Le *carbone graphitique* ou *carbone de recuit*, qui est également à l'état de liberté et inattaquable par les acides, mais d'apparence amorphe;

3° Le *carbone du carbure de fer*, formant une combinaison définie qui est attaquée par les acides concentrés, mais insoluble dans les acides dilués et froids; ce carbure répond à la formule Fe_3C;

4° Le *carbone de trempe*, qui paraît être en dissolution solide dans le fer (ou peut-être à l'état de combinaison dissoute elle-même dans le fer). Cette dissolution est attaquable par les acides étendus et froids.

Les procédés micrographiques ont permis de pousser plus loin l'étude et de reconnaître sur des surfaces soigneusement polies et corrodées par des procédés divers, les plages appartenant à différentes variétés métalliques : fer et carbures de fer.

On distingue aujourd'hui un certain nombre de constituants des aciers au carbone sous les noms suivants :

« La *ferrite*, constituée par du fer presque pur; appelée aussi fer libre de Sorby. On la trouve principalement dans le fer forgé et l'acier doux sous forme de grains polyédriques irréguliers. D'une façon générale, la quantité de ferrite diminue lorsque la quantité de carbone augmente; c'est pourquoi on n'en trouve que peu ou pas dans les aciers durs, la fonte blanche et les gueuses ordinaires. La ferrite est le constituant principal de la perlite, dont elle forme les deux tiers environ. On la rencontre en petites quantités dans les fontes très grises sous forme d'un réseau entourant les autres constituants du métal. Tous ces cristaux, exempts de carbone, cessent d'être blancs et brillants quand on les traite par la liqueur d'iode, mais ils ne sont pas tachés par l'acide azotique concentré. La ferrite est le constituant le plus tendre du fer et de l'acier.

Digitized by Google

» La *cementite*, encore connue sous les noms de carbure de carbone normal (Ledebur), carbone de recuit (Osmond et Werth), carbure de cementation (Caron), est très dure; aussi, quand on polit de l'acier, elle ne tarde pas à ressortir en relief.

» Ce carbure fut isolé par Müller et Abel, qui ont trouvé qu'il renfermait 93.33 °/₀ de fer et 6.67 °/₀ de carbone, ce qui correspond à la formule Fe_3C La cementite est soluble dans l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique concentré et bouillant; elle reste brillante après traitement à la liqueur d'iode (différence d'avec la ferrite). Sa dureté est égale à 6.5; elle raie le feldspath, mais non le verre. Elle ne se rencontre pas dans l'acier doux ordinaire. C'est un constituant principal de la perlite.

» La *perlite* ou composé perlé de Sorby. Il est constitué par un mélange intime de ferrite et de cementite. On le trouve dans l'acier qui, après avoir été fortement chauffé, est abandonné au refroidissement lent, et dans ce cas sa structure est granuleuse ou lamelleuse. Il semble que la cementite et la ferrite s'unissent, dans la mesure du possible, en proportions définies pour former la perlite, de sorte qu'il peut y avoir un excès de l'un ou de l'autre des constituants. Ainsi la perlite peut être accompagnée soit de cementite libre, soit de ferrite. Lorsque la proportion de carbone combiné va en augmentant à partir de zéro, dans un métal non trempé, il se forme d'abord de la ferrite, puis un mélange de ferrite et de perlite jusqu'à une proportion de 100 °/₀ pour une teneur de 0.89 °/₀ de carbone, porportion qui diminue lorsque la quantité de carbone combiné augmente, pour être remplacée par de la cementite libre, de sorte qu'un acier carburé renfermant 1.5 °/₀ de carbone est constitué par un peu de perlite et beaucoup de sorbite.

» La perlite se colore en noir sous l'action de la solution d'iode. Les lames de perlite sont tantôt tendres, tantôt dures, selon que la ferrite ou la cementite y domine.

» La *sorbite*. Ce carbure est une forme transitoire de la perlite, intermédiaire entre la perlite et la cementite. On le trouve en solution dans le fer et il répond à la formule Fe_9C_3. On peut le considérer comme de la perlite non rassemblée. La sorbite s'obtient par refroidissement lent, par exemple le refroidissement à l'air, ou par refroidissement dans l'eau après la période de recalescence, ou encore par refroidissement dans le plomb. Elle est colorée en brun par les acides étendus et par la liqueur d'iode.

» La *troostite* est la forme intermédiaire entre la martensite et la perlite, de sorte que quand un acier a été partiellement recuit, la martensite seule étant transformée en perlite, il renferme de la troostite. On

Digitized by Google

la met en évidence en polissant l'acier sur du parchemin imbibé d'une solution de nitrate ammonique ; on observe alors une coloration noire. Elle est plus tendre et plus facilement attaquable par les acides que la martensite. En attaquant l'acier par une solution alcoolique d'acide chlorhydrique (1 partie d'acide dans 100 parties d'alcool), la martensite n'est pas attaquée, tandis que la troostite se colore en noir.

» La *martensite* est la substance très dure que l'on rencontre dans l'acier trempé, aux surfaces polies et attaquées duquel elle communique une structure caractéristique. Son aspect est celui de fibres rectilignes entrelacées, grossièrement arrangées sous forme triangulaire et qui peuvent être colorées par la liqueur d'iode. Il est probable que la cementite et la ferrite s'unissent, lorsque l'acier est fortement chauffé, pour former la martensite et que le refroidissement brusque conserve cette structure particulière de la combinaison. La martensite s'obtient plus facilement par refroidissement brusque de petits échantillons de métal ; elle se trouve en grains grossiers dans l'acier renfermant 0.5 °/₀ de carbone et en grains très fins dans l'acier à 1 °/₀ de carbone.

» Le *graphite* est le constituant principal de la fonte grise, facile à reconnaître par sa couleur et sa propriété particulière de former des lignes courbes. Le graphite de trempe est probablement constitué par du graphite qui s'est séparé par chauffage prolongé à haute température suivi d'un refroidissement lent. Il se présente sous forme de petites masses arrondies et irrégulières.

» L'*austénite*. Ce nom a été donné par Osmond à un minéral qui se forme par le refroidissement brusque d'aciers riches en carbone chauffés à haute température. L'austénite est plus tendre et moins magnétique que la martensite, avec laquelle on la trouve généralement associée. Sa structure est mise en évidence par polissage sur parchemin humecté par un peu de nitrate ammonique : l'austénite reste blanche, la martensite devient brune et offre souvent la forme zigzaguée. On peut essayer sa dureté relative en grattant au moyen d'une aiguille à coudre. »

L'application de la métallographie microscopique à un acier de composition donnée permet aussi, au simple aspect d'une plaquette bien préparée, de dire avec une approximation suffisante :

1° A quelle température a été déterminée l'élaboration mécanique (laminage ou forgeage) d'une pièce ;

2° A quelle température a été pratiquée la trempe ;

3° Quelle a été la vitesse du refroidissement.

En un mot, on peut reconstituer après coup le traitement calori-

Digitized by Google

fique du métal, et tous les métallurgistes qui ont conduit une fabrication savent quelle est l'importance de ces facteurs et comment leur connaissance peut expliquer certains échecs et en prévenir d'autres.

En étudiant les différentes transformations du carbone, Osmond a été conduit à découvrir une nouvelle modification allotropique du fer lui-même.

Ce métal possède au moins trois états moléculaires :

Le fer α, qui n'est stable qu'aux températures inférieures à 700° et qui jouit des propriétés connues ;

Le fer β, qui se forme entre 700° et 760° en absorbant une certaine quantité de chaleur. Il a perdu ses propriétés magnétiques ; il est moins malléable et moins bon conducteur de l'électricité ;

Le fer γ, qui se forme vers 860° avec une nouvelle absorption de chaleur ; il est, comme le fer β, dépourvu de propriétés magnétiques. Il est moins dense que les autres variétés et plus mauvais conducteur de l'électricité.

Osmond a montré comment les points de transformation allotropique de ce métal étaient déplacés sur l'échelle des températures par la présence du carbone et d'autres corps étrangers, et comment de leur position, de leurs retards et de leur suppression dépendaient les qualités finales des différents aciers.

Les études micrographiques du fer et de l'acier sont poursuivies par un grand nombre de métallurgistes, tant en France qu'en Angleterre, en Allemagne et aux États-Unis, et les nombreuses communications apportées sur ce sujet aux Congrès annuels de l' « Iron and Steel Institute », en Angleterre, et de l' « American Institute of Mining Engineers », aux États-Unis, attestent l'intérêt que leur attribuent les praticiens.

M. P. H. Dudley, le métallurgiste américain, spécialement compétent dans la fabrication des rails, a, au Congrès de Chicago, déclaré qu'il s'inspire de l'analyse micrographique pour rédiger ses cahiers des charges et pour contrôler la réception du matériel des chemins de fer.

Voici résumés, assez succinctement, il est vrai, les travaux et les résultats les plus importants obtenus jusqu'à ce jour par l'examen de la structure interne des fers et des aciers. Pour plus amples indications, je renverrai aux travaux suivants :

1. Hiorns, A. H., *Métallographie*, traduit par Bazin, E. Paris, Béranger, 1903.

Digitized by Google

2. Behrens, *Das microscopische Gefüge der Metalle und Legierungen.*
3. Osmond et Werth, *Ann. des Mines*, 1885.
4. Bayles, J. C., *Micr. Analysis of the struct. of Iron and Steel.* (Trans. Amer. Inst. of Min. Eng., 1883.)
5. Sorby, *Journ. Iron and Steel Inst*, 1887.
6. Stead, J. E., *Étude micrométallographique.* (Clev. Inst. of Eng., 1895.)
7. Howe, *Trans. Amer. Inst. of Min. Eng.*, 1901.
8. Juptner, *Idem*, 1901.
9. Osmond, *C. R.*, t. C, p. 450; t. CVI, p. 1156; t. CX, pp. 242 et 346; t. CXVIII, p. 807; t. CXIX, p. 329.
10. Le Chatelier, André, *C. R.*, t. CIX, pp. 23 et 158; t. CX, p. 705.
11. Charpy, G., *C. R.*, t. CXVI, p. 1131; t. CXVIII, p. 1258; t. CXIX, p. 735; t. CXXXI, p. 491.
12. Cartaud, *C. R.*, t. CXXXVIII.
13. Guillet, Léon, *C. R.*, t. CXXXVI, pp. 227, 502, 1321 et 1327.
14. Ditte, *Introduction à l'étude des métaux*, 1900.

Dans un travail récent [1], en étudiant la métallurgie primitive des premiers métaux exploités par l'homme, mon attention fut attirée par les fortes teneurs en plomb de certains bronzes trouvés en Belgique. Je fus ainsi amené à étudier la structure micrographique de ces bronzes et à la comparer avec celle des bronzes modernes. Je compte donner ici les résultats obtenus principalement par l'étude microscopique des différents alliages de cuivre modernes.

Je crois cependant utile de donner auparavant la description des méthodes employées pour la préparation des échantillons [2]. Celle-ci comprend trois opérations :

1° Le découpage;

2° Le dégrossissage;

3° Le finissage.

Le *découpage* se fait facilement avec une scie à main pour tous les métaux dont la dureté ne dépasse pas celle de l'acier recuit.

Le *dégrossissage* est habituellement commencé avec la lime et continué avec du papier à l'émeri de commerce de grosseur décroissante. Elle doit donner une surface douce faisant déjà miroir, restée bien plane et exempte de grosses rayures.

---

(1) *L'âge du bronze en Belgique*, 1 vol., chez Lamberty, Bruxelles.

(2) D'après Hiorns, trad. Bazin.

Digitized by Google

Le *polissage* est l'opération la plus difficile et la plus délicate. Le point capital dans la préparation des matières à polir est d'arriver à un classement absolument rigoureux par ordre de grosseur. Pour parvenir à ce résultat, on soumet les poudres (oxyde de fer, oxyde de chrome ou oxyde d'alumine) à un classement par lévigation semblable à celui qu'a décrit M. Schloesing pour l'analyse des kaolins.

M. Schloesing traite les poudres qu'il veut classer par l'eau acidulée d'acide nitrique au millième pour dissoudre les carbonate, sulfate de chaux et autres sels qui peuvent souiller la matière. Après agitation et contact de quelques heures, on laisse le mélange déposer. La poudre tombe rapidement au fond et il surnage un liquide clair, acide, que l'on décante bien complètement; on le remplace par de l'eau distillée, on agite et l'on abandonne de nouveau au repos pour faire une nouvelle décantation. Après quelques opérations semblables, quand tout l'acide a été enlevé, le dépôt se fait moins rapidement et le liquide surnageant reste laiteux. On est alors dans de bonnes conditions pour la lévigation; on les rend meilleures encore en ajoutant 2 centimètres cubes d'ammoniaque par litre de liquide, ce qui facilite la suspension des parties plus fines. On procède alors à la décantation à des intervalles déterminés en employant un siphon recourbé en crochet pour éviter l'agitation du dépôt.

En traitant à la fois 10 grammes de poudre dans un flacon de 1 litre, on peut siphonner les neuf dixièmes du liquide sans avoir à craindre l'agitation du dépôt.

La décantation se fait aux intervalles de temps suivants :

Un quart d'heure;

Une heure;

Quatre heures;

Vingt-quatre heures;

Huit jours.

Le dépôt formé pendant le premier quart d'heure renferme tous les grains grossiers impropres au polissage; le liquide décanté et abandonné à un nouveau repos d'une heure donne une matière pas encore très régulière, mais qui peut servir au début du polissage. Le troisième dépôt, obtenu après un repos de quatre heures du second liquide décanté, donne déjà une bonne poudre à polir pour les métaux durs comme le fer. Mais c'est le dépôt formé entre le premier et le huitième jour qui constitue la véritable poudre à polir.

Il n'est pas besoin d'insister sur la propreté extrême nécessaire dans toutes ces opérations. Les vases, les siphons, les mains doivent être lavés avec le plus grand soin; les vases toujours maintenus couverts

Digitized by Google

pour les préserver des poussières, les soins minutieux de propreté constituant d'ailleurs à eux seuls la moitié de l'art du polissage.

Ce procédé de lévigation peut être appliqué à des poudres de composition quelconque, pourvu que la forme des grains soit à peu près régulière. Les matières lamellaires, comme la silice d'infusoire, le carborundum, restent beaucoup plus longtemps en suspension, et les dépôts obtenus dans les conditions indiquées plus haut sont beaucoup trop grossiers pour servir au polissage final.

Les matières qui donnent les meilleurs résultats sont les suivantes :

Alumine provenant de la calcination de l'alun ammoniacal;

Potée d'émeri du commerce;

Oxyde de chrome provenant de la calcination à l'air du bichromate d'ammonium.

Oxyde de fer provenant de la calcination de l'oxalate de fer.

Ces deux dernières substances doivent, avant la lévigation, être désagrégées au mortier ou mieux au broyeur à billes, pour détruire les agglomérations très friables qui se sont produites sous l'action de la chaleur et qui suffiraient à empêcher la mise en suspension.

L'alumine donne de beaucoup les meilleurs résultats comme rapidité de polissage; le rendement à la lévigation en matière fine est assez satisfaisant. On peut utiliser 25 °/. au moins du poids de la matière traitée.

La potée d'émeri donne un rendement assez faible en matière fine destinée à l'achèvement du polissage; ce sont les premiers dépôts plus grossiers pour le commencement du polissage qu'il faut seuls chercher à retirer de la potée.

Le sesquioxyde de chrome donne un rendement énorme, 80 °/. au moins de pâte fine à polir. Pour le polissage du fer et de l'acier, il est un peu moins avantageux que l'alumine. Il convient mieux pour les métaux plus mous, comme les alliages de cuivre. On peut, dans ce cas, utiliser les parties les plus fines, encore très abondantes, qui sont restées en suspension après trois ou quatre jours.

L'oxyde de fer vient loin derrière l'oxyde de chrome pour le polissage du fer; son action est très lente. Le rendement en matières fines est assez élevé, moindre cependant que celui de l'oxyde de chrome.

Les supports sur lesquels ces matières sont employées pour le polissage doivent être souples, afin de s'appliquer sur toute la surface de l'échantillon, mais pas plus qu'il ne faut cependant, sans quoi les parties les plus tendres de l'alliage se creusent plus profondément, et au lieu d'une surface polie, on a une surface irrégulière, qui ne peut être facilement examinée avec les forts grossissements du microscope. La qualité

Digitized by Google

essentielle avant tout de ces supports est de ne pas renfermer de grains durs capables de rayer le métal. Les matières d'origine animale ayant subi le moins de manipulations possible, comme l'albumine, la peau, sont préférables, mais on peut employer le papier, le drap, le velours, le feutre. Il faut alors examiner avec grand soin ces produits manufacturés et s'assurer qu'ils ne raient pas une surface polie de métal, de bronze par exemple.

En ce qui concerne la préparation des échantillons de bronze, l'expérience m'a prouvé qu'on obtenait de très bons résultats en travaillant l'échantillon découpé avec une lime extrêmement fine (lime de bijoutier) jusqu'à obtention d'une surface plane et brillante et privée de grosses stries; le polissage s'effectue ensuite au moyen de l'oxyde de chrome préparé par la méthode décrite plus haut. De cette façon, on peut terminer complètement un échantillon au bout d'une heure environ.

Le simple polissage donne déjà des indications précieuses; en effet, les parties les plus dures, s'usant plus difficilement, ne tardent pas à ressortir en relief. Il est d'ailleurs facile de distinguer sous le microscope un relief d'un creux par l'artifice suivant (recommandé déjà par Osmond) : on place l'objectif un peu au-dessous du point et on le relève lentement; les reliefs, qui paraissent d'abord brillants sur fond plus sombre, deviennent progressivement sombres sur fond plus brillant; les creux présentent les apparences inverses, de sorte que deux photographies, prises l'une un peu au-dessus et l'autre un peu au-dessous du point moyen, sont le négatif l'une de l'autre.

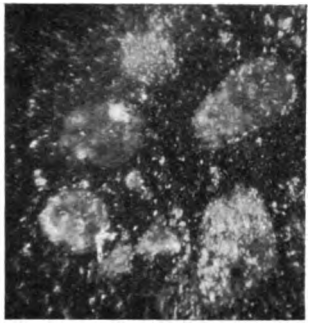
Quand le dégrossissage et le polissage sont complètement achevés, c'est-à-dire quand l'échantillon à examiner offre une surface parfaitement plane et exempte de stries, on attaque la surface par certains liquides pour faire apparaître la structure.

Parmi les liquides habituellement employés pour l'attaque, je citerai l'eau ammoniacale, les acides nitrique, chlorhydrique, sulfurique, citrique, chromique, les halogènes, le chlore, brome, iode, pour les fers et aciers. Les différentes microphotographies consignées dans ce travail proviennent d'échantillons soumis à l'action de l'acide nitrique ou sulfurique à 2 °/₀ pendant vingt-quatre heures à l'abri de l'air. Après cette immersion prolongée, on lave à l'eau distillée, puis à l'alcool; on dessèche rapidement et l'on examine au microscope. Il est bon néanmoins, avant de porter l'échantillon sous le microscope, de le frotter avec précaution sur une peau de chamois enduite d'oxyde de chrome, pour enlever les acides métastannique ou antimonique qui peuvent masquer les dessins produits par l'acide.

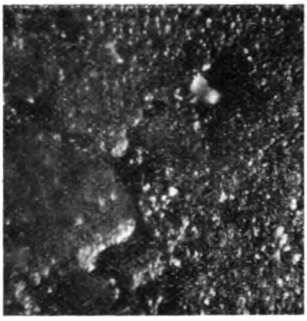
Digitized by Google

Digitized by Google

Bronzes préhistoriques.

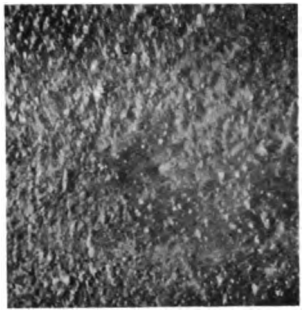


I.



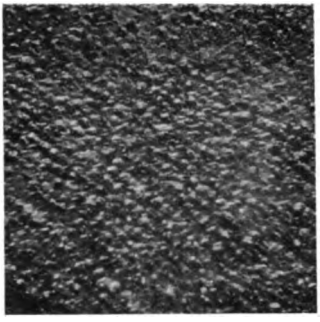
II.

Bronzes renfermant un peu de plomb.



III.

Non fondu.



IV.

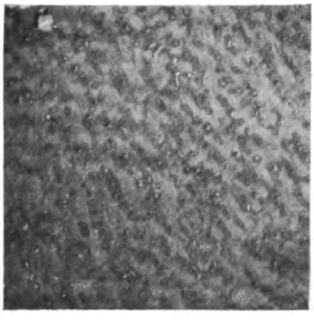
Fondu.

Cuivre pur électrolytique.

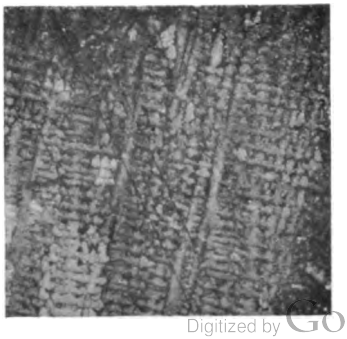
V.

VI.

Bronzes.



VII.



VIII.

Digitized by Google

Pour l'examen des alliages de cuivre dont j'ai étudié la structure intime, je me suis servi d'un microscope Zeiss, modèle I A, et d'un appareil photographique vertical Zeiss. Les grossissements employés furent de 22, 33 et 90 diamètres.

Ces appareils ont été gracieusement mis à ma disposition par notre confrère, M. Th. Palmer, professeur à l'École de tannerie, à Liége. Je lui en exprime ici ma vive reconnaissance.

Le microscope Zeiss dont je me suis servi était pourvu d'une platine munie de deux mouvements de translation et d'un mouvement de rotation. Ces deux mouvements sont nécessaires pour explorer toute la surface de l'échantillon et choisir le point le plus intéressant dont l'image sera fixée par la photographie.

Le microscope est surmonté d'une chambre noire pour la microphotographie. On éclaire et on met au point en examinant au moyen d'une loupe l'image sur le verre dépoli de la chambre noire.

La seule difficulté consiste dans l'éclairage à employer; il est nécessaire de disposer d'une source lumineuse assez intense et absolument constante.

Je me suis servi, à cet effet, d'un bon bec Auer dont la lumière fut condensée au moyen d'un système de lentilles; cela suffit pour les faibles grossissements. Pour des grossissements plus considérables, je me suis servi de l'éclairage vertical au moyen d'un prisme à réflexion totale, enchâssé dans l'objectif et disposé le plus près possible de l'objet à éclairer. Dans ces conditions, le temps de pose varie, suivant le grossissement, de une à cinq minutes.

La microphotographie I est celle d'un bronze préhistorique provenant d'une hache à douille trouvée à Nismes et accusant la composition :

Cuivre	67.95 %
Étain	7.66
Plomb	22.29
Fer	1.05

Traces de zinc, soufre et arsenic.

Dans un récent travail (1), j'ai déterminé la chronologie de l'âge du bronze en me basant sur la composition des bronzes et non sur les

(1) *L'âge du bronze en Belgique*, pp. 77-81.

Digitized by Google

formes, la connaissance et la métallurgie d'un nouveau métal devant être un facteur bien plus important qu'une modification de formes. Cette chronologie comprenait trois périodes :

1° La période du cuivre, caractérisée par la seule connaissance du cuivre, l'étain et le plomb étant encore inconnus ;

2° La période du bronze proprement dit, comprenant les objets fabriqués au moyen de cuivre et d'étain, le plomb qui s'y rencontre quelquefois à l'état de traces étant une impureté;

3° La période du bronze plombifère, caractérisée par la connaissance de la métallurgie d'un nouveau métal : le plomb, dont la présence dans les alliages de cuivre et cuivre-étain est voulue, et dont la proportion dépasse souvent 50 °/₀.

La hache en question appartient à la troisième période. La microphotographie de cet alliage montre que le cuivre, l'étain et le plomb ne forment pas un mélange mécaniquement homogène. Les grandes masses elliptiques sont des globules de plomb qui se sont séparés pendant le refroidissement. Ces globules sont entourés d'une gaine formée de petits cristaux de cuivre et le tout est noyé dans un mélange mécaniquement homogène constitué de cuivre et d'étain.

A l'œil, l'alliage a l'aspect homogène.

La microphotographie II représente la structure intime d'un autre bronze préhistorique provenant d'une hachette à douille trouvée dans les environs de Namur; voici sa composition :

Cuivre	55.5 °/₀
Étain	0.78
Plomb	41.29

Traces de zinc, fer, nickel, arsenic et soufre.

Ici la séparation du cuivre et du plomb est encore beaucoup plus nette; d'un côté on voit la cristallisation du cuivre, et d'un autre côté des masses imposantes de plomb.

On peut nettement définir ces métaux par la différence de dureté au moyen d'une aiguille en étain pur qui raie le plomb et ne raie pas le cuivre.

En limant cette hache, on voyait facilement qu'elle était constituée par un mélange non homogène.

Ces deux microphotographies furent prises sur de très petits échantillons de 2 millimètres carrés de surface. Le grossissement employé était de 90 diamètres.

Digitized by Google

En général, le plomb ne forme pas des alliages mécaniquement homogènes avec le cuivre seul ou avec le bronze.

La microphotographie III est la reproduction de la structure microscopique d'un bronze moderne de la composition suivante :

Cuivre	86.25 %
Étain	9.8
Zinc	1 62
Plomb	1.62

Tous les échantillons de bronzes et autres alliages dont les microphotographies vont suivre (excepté celles représentant la structure microscopique du cuivre chimiquement pur) ont été coulés sur ma demande dans une des grandes usines métallurgiques du pays, où a été faite également la détermination de la résistance au choc et à la traction.

Si l'on regarde attentivement la microphotographie III, on constate que la structure microscopique de ce bronze n'est pas complètement homogène et que vers le centre convergent des structures différentes. La microphotographie IV représente une de ces structures prise séparément à un diamètre un peu plus fort. Ceci est dû à la présence de la petite quantité de plomb; car, comme on le verra plus loin, un alliage de cuivre, d'étain et de zinc, dans les mêmes proportions et fondu dans des conditions de température identiques, présente une structure mécaniquement homogène.

Je veux intercaler ici deux autres dessins : les microphotographies V et VI représentent respectivement la structure microscopique du cuivre électrolytique obtenu tel quel et du cuivre électrolytique fondu. On voit que ces structures sont complètement différentes. La première est constituée par de gros mamelons formés de tout petits cristaux de cuivre, qu'on distingue fort bien au microscope en employant un grossissement considérable et en soulevant et abaissant l'objectif. La seconde est constituée par des cristaux accolés les uns aux autres; les deux structures sont parfaitement homogènes (1).

---

(1) La microphotographie permet donc de distinguer un métal fondu d'un métal non fondu. Elle permettra sans doute aussi de distinguer le cuivre natif du cuivre fondu. Au point de vue de l'histoire de la métallurgie, ceci a une certaine importance; en effet, l'examen microphotographique établira si, au début de l'âge du métal, on a travaillé le métal qu'on rencontrait à l'état natif comme on travaillait les instruments en pierre, c'est-à-dire par martelage et usure, ou si on procédait par l'action du feu.

Digitized by Google

Les différentes microphotographies qui vont suivre sont, comme je l'ai indiqué plus haut, la reproduction de la structure microscopique de certains alliages de cuivre, alliages coulés tous dans des conditions identiques de température. J'ai essayé d'établir une relation entre l'homogénéité et la régularité de la structure et les propriétés physiques et mécaniques de ces alliages. Le problème que je cherche à résoudre est celui-ci : La structure microscopique d'un alliage, laiton, bronze, bronze phosphoreux, métal blanc, etc., exprime-t-elle la qualité, les propriétés physiques et mécaniques de l'échantillon considéré, ou bien confirme-t-elle ces dernières ?

La microphotographie VII est la reproduction de la structure intime d'un échantillon de 0^m03 de côté de la composition cuivre 90, étain 10. Cette structure est parfaitement homogène et régulière. Ce bronze offre une résistance de 25 kilogrammes avec un allongement de 15 °/₀ environ. La résistance au choc d'une barre de section carrée de 0^m030 de côté, placée sur un point d'appui à une distance de 0^m160 et en frappant de 0^m05 en 0^m05, avec un marteau de 18 kilogrammes, peut aller jusqu'à 3 mètres sans se rompre. Les qualités de ce bronze sont donc excellentes ; aussi est-il préconisé par tous les fondeurs et exigé par les sociétés et les États pour la fabrication des soupapes, sièges, boîtes à huile, bagues, colliers d'excentriques, etc. M. Roussel, dans une étude très intéressante sur la résistance de certains bronzes et laitons, le préfère au bronze de composition cuivre 84, étain 16, quoique ce dernier soit plus dur que le bronze considéré. Ce bronze, qui possède des propriétés excellentes, a aussi une structure microscopique parfaitement homogène et régulière. Grossissement = × 22 diamètres.

La microphotographie VIII représente la structure d'un bronze de la composition :

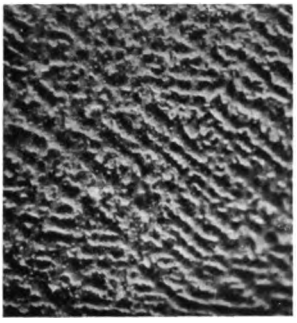
Cuivre	82.9 °/₀
Étain	15.9
Zinc	1.01

On y voit d'abord quelques stries dues à un polissage incomplet ; néanmoins on voit très nettemennt la structure microscopique de ce bronze. Celle-ci, quoique régulière et homogène, l'est moins que la précédente ; en effet, on y voit des parallélogrammes dirigés dans des sens différents. Voici les résultats obtenus par les essais mécaniques. Résistance par millimètre carré de surface : $16^{kg}6$; allongement : 2 °/₀ ; essai au choc : 0^m3. Ce bronze est plus dur que le précédent. Grossissement employé = × 33 diamètres.

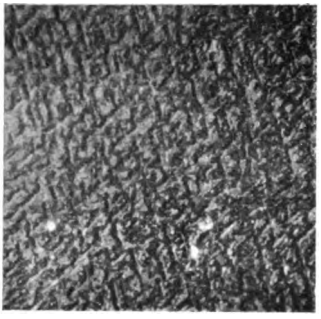
Digitized by Google

Digitized by Google

Bronzes.

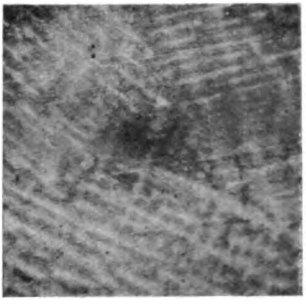


IX.

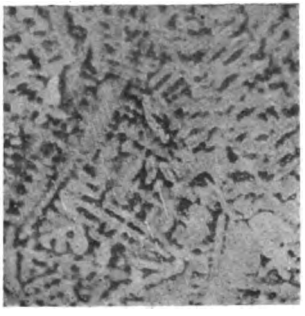


X.

Bronzes.

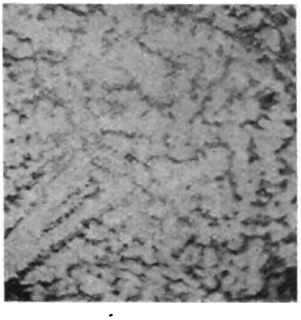


XI.

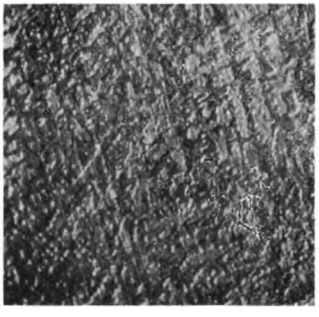


XII.

Bronzes phosphoreux.



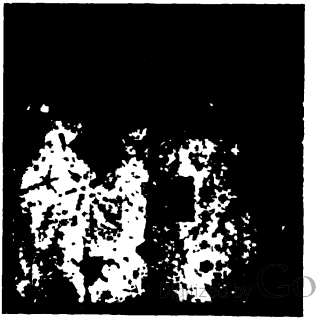
XIII.



XIV.

Laiton.

Métal antifriction.



Google

Les microphotographies IX et X représentent la structure intime de deux bronzes de composition presque identique. Le premier possède les teneurs suivantes : cuivre 84 °/₀, étain 13 °/₀, zinc 3 °/₀; le second : cuivre 85 °/₀, étain 13 °/₀, zinc 2 °/₀. Ces deux structures sont homogènes et régulières. Les bronzes contenant 82 à 85 °/₀ de cuivre, 12 à 16 °/₀ d'étain et 1 à 3 °/₀ de zinc donnent en général à la traction 15 à 23 kilogrammes et 1 à 8 °/₀ d'allongement. Le bronze IX a donné les chiffres suivants : 21 kilogrammes à la traction et 5 °/₀ d'allongement, c'est-à-dire que ses propriétés mécaniques sont supérieures à celles du bronze VIII; comparativement à celles du bronze VII, on voit que l'échantillon IX donne de meilleurs résultats à la traction, mais que son allongement est plus faible. Grossissement employé = × 33 diamètres.

La microphotographie XI est la reproduction de la structure microscopique d'un bronze de composition suivante : cuivre 95 °/₀, étain 2 °/₀, zinc 3 °/₀. On voit que la structure est homogène, c'est-à-dire on y voit une cristallisation identique. Mais la cristallisation n'a pas une direction unique comme dans les échantillons VII, IX, X. On constate, au contraire, que pendant le refroidissement la cristallisation s'est effectuée dans des directions différentes. Cette microphotographie montre trois directions différentes. Les fondeurs de cuivre savent que les bronzes qui ont une teneur en cuivre supérieure à 92 °/₀ ne sont jamais bien homogènes, mais qu'ils résistent bien au choc; les essais à la traction et l'allongement ne donnent pas de bons résultats, tandis que les résultats obtenus par l'essai au choc sont excellents. L'examen de la structure microscopique peut expliquer ces propriétés, les directions différentes de la cristallisation devant amener une cohésion beaucoup moindre entre les molécules. Grossissement employé = × 33 diamètres.

La microphotographie XII est la reproduction de la structure microscopique d'un bronze accusant les teneurs suivantes : cuivre 90 °/₀, étain 6 °/₀, zinc 4 °/₀. Cette structure est assez homogène et régulière; la cristallisation est plus régulière que celle du précédent, moins cependant que les structures des autres bronzes. Elle est intermédiaire entre le XI et le IX et le X. Ce bronze est employé pour la confection de supports, de clefs de robinets, de poignées, etc. Grossissement employé = × 33 diamètres.

Voici maintenant deux bronzes phosphoreux. Le premier, dont la microphotographie XIII indique la structure microscopique, a la composition : cuivre 88 °/₀, étain 12 à 15 °/₀ de phosphore. Cette structure est

Digitized by Google

complètement différente des autres; la présence de certains éléments modifie en effet la structure microscopique des bronzes; tels l'aluminium, le manganèse, le nickel, l'antimoine. Guillemin avait déjà indiqué que des traces d'aluminium, à peine décelables par voie chimique, se retrouvaient aisément par l'examen microscopique d'une plaque convenablement préparée.

La structure du bronze phosphoreux XIII, quoique différente des autres, est néanmoins homogène et régulière, et la cristallisation est constamment la même. Ses propriétés physiques et mécaniques sont aussi excellentes. Les essais à la traction ont donné les résultats suivants : résistance : 35 kilogrammes par millimètre carré et 15 °/₀ d'allongement; essai au choc : 0m4. Grossissement employé = × 33 diamètres.

Alors que la microphotographie XIV, qui représente un bronze phosphoreux de la composition : étain 10 °/₀, cuivre 83.25 °/₀, zinc 6 °/₀ et 0.167 °/₀ de phosphore, dont la structure microscopique est peu régulière et peu homogène, n'a donné que les résultats suivants aux essais à la traction et au choc : résistance : 6 kilogrammes par millimètre carré, 1 °/₀ d'allongement, et pour l'essai au choc, 0m15 seulement.

La microphotographie XV représente la structure intime d'un laiton de composition : cuivre 74 °/₀, zinc 25 °/₀, étain 1 °/₀. Cette structure est fort homogène et régulière; les essais à la traction ont donné : 13 kilogrammes par millimètre carré et 20 °/₀ d'allongement; l'essai au choc fut de 1 mètre. On lui préfère toutefois le laiton de composition : cuivre 66 °/₀, zinc 33 °/₀, étain 1 °/₀, dont les qualités physiques et mécaniques sont supérieures au précédent : résistance en moyenne de 16 kilogrammes par millimètre carré, 25 °/₀ d'allongement et l'essai au choc accuse 1m1. La structure microscopique est aussi plus régulière et plus homogène. Un accident m'a empêché de le reproduire ici.

Les premiers essais sur la structure microscopique des bronzes et laitons me permettent déjà de tirer quelques conclusions utiles, que j'espère pouvoir confirmer par de nouveaux travaux dont je m'occupe actuellement et que j'ai le plaisir de communiquer au *Bulletin de la Société chimique de Belgique*. Ces conclusions, les voici :

1° Les bronzes donnant de bons résultats aux essais à la traction (résistance et allongement) et aux essais au choc ont une structure microscopique non seulement homogène mais aussi régulière (c'est-à-dire une cristallisation se faisant dans une même direction);

2° Les bronzes ne donnant pas de bons résultats aux essais à la traction ni au choc ont une structure microscopique non homogène et irrégulière;

Digitized by Google

3° Les bronzes ne donnant pas de bons résultats aux essais à la traction, mais résistant très bien au choc ont une structure microscopique homogène mais irrégulière.

Le degré d'homogénéité et de régularité dans la structure des bronzes est donc en rapport direct avec les propriétés physiques et mécaniques de ceux-ci, et à une diminution dans ces propriétés correspondra une diminution dans la régularité et l'homogénéité de la structure microscopique. Ceci s'applique également aux laitons.

On pourra donc confirmer les résultats obtenus par les essais à la traction et au choc, par l'examen de la structure microscopique pour la détermination de la qualité des bronzes et des laitons, et, ce qui surtout est important, reconstituer le traitement calorifique de l'alliage.

Cette dernière microphotographie XVI est la reproduction de la structure microscopique d'un alliage de la composition suivante :

Cuivre.	5.84 %
Étain	81.5
Antimoine	12.85

Cet alliage est connu dans l'industrie sous le nom de métal blanc ou antifriction.

On y voit sur un fond clair et homogène constitué d'un alliage de structure homogène et régulière :

1° De grands cristaux cubiques parfaitement orientés;

2° Une cristallisation en étoiles parfaitement orientée également.

Les gros cristaux cubiques sont constitués d'étain-antimoine et les cristaux en forme d'étoiles constituent un alliage cuivre-étain; le fond clair est un alliage formé de très peu de cuivre et de beaucoup d'étain.

Le métal antifriction est employé dans l'industrie pour garnir les coussinets et les patins des machines; il résiste bien à la pression et au frottement; il ne s'oxyde pas et s'échauffe fort peu.

Les excellentes propriétés de cet alliage peuvent être expliquées par l'examen de sa structure microscopique. L'étain qui s'y trouve en forte proportion est un métal très doux (dureté = 1.7) et fond vers 226°; la présence de cristaux d'antimoine-étain et étain-cuivre a pour but de durcir cet alliage, d'augmenter sa résistance au frottement, et l'empêche par conséquent de s'échauffer trop rapidement.

Déjà en polissant cet alliage on voit apparaître bientôt les cristaux cubiques et en forme d'étoiles, qui, étant plus durs, s'usent moins rapidement que l'étain. Au moyen d'une fine aiguille en zinc pur (dureté 2.5)

Digitized by Google

on peut expérimenter au microscope la différence de dureté entre les cristaux et le milieu dans lequel ils sont noyés.

Guillemin est arrivé à cette conclusion intéressante que « parmi les lingots de cuivre provenant d'une même fusion de minerai, on peut reconnaître ceux dont l'affinage est parfait et l'on peut classer les autres suivant le degré plus ou moins avancé d'affinage qu'ils ont subi ; on peut même avec une certaine habitude déterminer la nature des impuretés qu'ils contiennent »

M. Charpy, dans une étude approfondie sur le laiton de composition cuivre 67 °/₀ et zinc 33 °/₀ et fortement écroui, a trouvé que la variation très grande dans les propriétés mécaniques produite par une variation de la température de recuit correspond à une variation dans la structure microscopique de l'alliage.

L'étude microscopique des métaux, qui en est encore à ses débuts et qui jusqu'à présent a rencontré beaucoup d'hostilité à cause de ses difficultés apparentes, et surtout à cause de sa nouveauté, semble être appelée à devenir un facteur important dans la métallurgie. Les grandes industries métallurgiques de la France, de l'Angleterre, de l'Allemagne, des États-Unis en font un usage constant, et il faut espérer que l'industrie belge suivra cet exemple.

J'ai l'intention de continuer ces travaux et compte vous tenir au courant de mes recherches.

Recherches sur la détermination des acides gras volatils solubles et insolubles. (Deuxième note),

par J. DELAITE et J. LEGRAND.

Dans une note communiquée au Congrès de chimie de Liége en 1905, nous nous sommes attachés à rechercher les causes perturbatrices agissant dans la détermination de l'indice Reichert-Meissl des beurres.

Après avoir démontré que certains faits incriminés, tels que la carbonatation de la potasse alcoolique employée pour la saponification de la matière grasse et le séjour prolongé du beurre fondu sur l'étuve à eau, sont sans influence appréciable, nous avons poussé nos recherches vers la saponification elle-même, et ce avec un certain succès.

Une série d'expériences nous ont prouvé que là résidait la source

Digitized by Google

principale des divergences constatées chez des opérateurs différents, travaillant sur un même beurre.

Nous avons pu établir que la valeur de l'indice Reichert-Meissl est, dans une certaine mesure, fonction du temps de chauffe et peut varier avec la forme du récipient où la saponification est effectuée.

Pour les récipients, nous avons constaté que *pour un même temps de chauffe*, l'indice Reichert-Meissl est toujours de 3° à 4° plus élevé dans une capsule en porcelaine que dans un matras ou dans un ballon.

Nous avons expliqué cette différence par l'évaporation plus rapide de l'alcool dans la capsule, ce qui provoque une concentration également plus rapide de la solution et ainsi une action plus profonde sur la matière grasse, dans des temps égaux, bien entendu.

Après avoir réalisé une série d'essais comparables au ballon et à la capsule sur de mêmes échantillons de beurre saponifiés pendant des temps égaux, nous avons constaté que les résultats obtenus à la capsule étaient toujours infiniment plus concordants que ceux obtenus au ballon; ils n'ont parfois varié que de 2 à 3 dixièmes, tandis qu'au ballon, on obtenait des résultats variant souvent de plus de 1°.

Nous avons donc, sans hésiter, préconisé l'emploi de la capsule en *porcelaine à fond plat* pour effectuer la saponification du beurre.

C'est en nous servant de ce récipient que nous avons pu suivre en détail l'influence du temps de chauffe sur la valeur de l'indice Reichert-Meissl et exécuter des expériences dont les résultats se trouvent consignés dans le compte rendu du Congrès.

Nous avons, dans ces derniers temps, contrôlé nos premiers résultats, en renouvelant nos expériences sur d'autres échantillons. Nos conclusions sont identiques aux précédentes. C'est ainsi qu'un beurre nous a fourni les résultats suivants :

Après	1/4 heure	de saponification	R.-M. . . .	= 30.03
—	1/2	—	— . . .	= 30.14
—	3/4	—	— . . .	= 30.58
—	1	—	— . . .	= 31.98
—	2 heures		— . . .	= 34.89
—	5 à 6 heures		— . . .	= 46.53

Nous avons cru pouvoir attribuer cette augmentation de l'indice à un phénomène de dépolymérisation que subiraient les acides gras sous l'influence de la chaleur.

Nous nous sommes appuyés, pour émettre cette opinion, sur les théories modernes relatives à la constitution des corps liquides et solides

Digitized by Google

qui seraient des complexes moléculaires représentés par la formule $(M)^n$, où l'exposant varierait suivant les conditions physiques où ces corps se trouvent au moment de l'observation. Par exemple, on sait qu'en déterminant le poids moléculaire de l'acide acétique par les méthodes tonométrique et cryoscopique, en solution dans l'eau, on arrive à la formule $C^2H^4O^2$, tandis qu'en solution dans la benzine, le groupement moléculaire serait $(C^2H^4O^2)^2$.

D'après Ramsay, à l'aide de sa méthode des tensions superficielles, cet acide à 20° serait $(C^2H^4O^2)^3$ et par la méthode des densités de vapeur à 250°, on aurait la formule simple $C^2H^4O^2$, tandis qu'à 125°, on arriverait à la formule $C^3H^6O^3$, qui serait le résultat d'un équilibre physique entre $(C^2H^4O^2)^2$ ou $C^4H^8O^4$ et $C^2H^4O^2$ en parties équivalentes.

$$\begin{array}{l} C^4H^8O^4 \\ \underline{C^2H^4O^2} \\ = 2C^3H^6O^3 \end{array}$$

D'autre part, et c'est ce qui nous intéresse le plus, Horstmann, à qui on doit la plupart des travaux sur cette question, a prouvé que le complexe moléculaire lui-même reste *monobasique*, car il aurait obtenu des sels de l'acide acétique de la formule $C^4H^7O^4K$.

L'acide polymérisé demande donc moins de base que l'acide à molécule simple. Si l'on dépolymérise le premier par la chaleur, en prolongeant le temps de chauffe, il est clair qu'il faudra d'autant plus de base pour saturer l'acide ainsi dépolymérisé que l'action de la chaleur aura été plus longue.

L'acide propionique obéit aux mêmes lois, d'après Horstmann.

Il nous a paru rationnel d'admettre que les autres acides volatils de la série acétique, acides butyrique, valérianique, caproïque, etc., n'agissaient pas autrement.

Nous avons tenté de prouver qu'il s'agissait bien d'un phénomène de dépolymérisation.

Si, en effet, un corps se dépolymérise par l'action prolongée de la chaleur, ce même corps devra reprendre son état primitif lorsque cette action aura cessé depuis un certain temps.

Un échantillon saponifié, à la capsule, pendant *une heure* nous a donné un indice Reichert-Meissl de 31.98 et après trois jours de repos de 29.04.

Un autre échantillon, saponifié pendant deux heures, donne 36.03 et après deux jours de repos, 34.7.

Un troisième échantillon, saponifié pendant cinq à six heures, donne 42.46 et après quatre jours de repos, 32.56 seulement.

Digitized by Google

Ce qui semble confirmer notre théorie.

La conséquence logique de tout ce qui précède, c'est que pour rendre les valeurs de l'indice Reichert-Meissl comparables, il faut que les *saponifications* aient été effectuées pendant des temps égaux et dans les mêmes récipients, en un mot que les conditions soient identiques.

Aussi avons-nous proposé le mode opératoire que voici :

Détermination de l'indice Reichert-Meissl (modifications Delaite et Legrand).

Les 5 grammes de beurre pesés sont fondus dans une *capsule en porcelaine à fond plat* de 12 centimètres de diamètre environ, munie d'un agitateur. On y mélange rapidement les 20 c. c. de solution alcoolique de potasse au dixième; on dépose le tout sur un bain-marie porté au préalable à l'ébullition, de façon que la capsule plonge le plus possible dans la vapeur d'eau; on laisse la saponification s'effectuer en agitant de temps en temps, durant une demi-heure, comptée à partir du moment où l'alcool de la capsule commence à bouillir.

Il nous a paru intéressant d'examiner à la lumière de ces nouvelles constatations un procédé assez nouvellement introduit dans l'analyse des beurres : la saponification à la glycérine qui nous a toujours, par simple présomption, paru assez brutal; car on ne chauffe pas impunément une matière organique à flamme nue.

Dans ce procédé, on chauffe, comme on sait, directement sur une flamme, un mélange de beurre, de glycérine et de soude concentrée; on arrête l'opération lorsque la solution est bien éclaircie et présente une teinte légèrement ambrée.

Nous objectons tout d'abord la difficulté d'apprécier la fin de l'opération pour des opérateurs différents. Là se trouve une source évidente de divergences.

Toutefois, nous pensons qu'un même opérateur, travaillant toujours dans les mêmes conditions, ayant l'œil habitué à apprécier la teinte où il doit s'arrêter, peut arriver à des résultats concordants; mais il ne peut en être de même lorsque la saponification est effectuée par des chimistes différents travaillant dans des endroits différents.

Nous nous sommes livrés à une série d'expériences qui nous ont montré la facilité avec laquelle on arrive à des divergences notables.

Un chimiste ayant obtenu un indice Reichert-Meissl de 26.7, nous obtenons, en nous efforçant cependant chaque fois de suivre à la lettre les prescriptions de la méthode, dans trois opérations successives : 27.7, 28.38 et 26.5.

Sur un deuxième échantillon, nous obtenons les résultats suivants : 26.84 — 25.74 — 26.40 — 25.52 et 27.28.

Digitized by Google

Il est à remarquer qu'à l'aide du procédé à la glycérine, la variation de l'indice Reichert-Meissl, sous l'influence du temps de chauffe, ne suit pas la même marche ascendante que dans la saponification alcoolique, mais plutôt une marche inverse due sans doute à une décomposition plus profonde des réactifs. Trois opérations différentes réalisées sur un même beurre et avec une flamme identique ont donné : après dix minutes de chauffe un indice de 28.6; après onze minutes, 27.28, et après quinze minutes, 25.08. (La solution était éclaircie après quatre à cinq minutes.)

On peut constater également que les chiffres de l'indice Reichert-Meissl obtenus par les deux méthodes ne concordent pas.

L'indice obtenu par la potasse alcoolique a toujours été de 3° à 4° plus élevé que celui obtenu par la méthode à la glycérine.

Voici des résultats pris parmi un grand nombre d'observations :

1er échantillon.	Potasse alcoolique (1/2 heure) . .	30.80
	Glycérine	26.84
2e échantillon.	Potasse alcoolique.	30.36
	Glycérine	27.28
3e échantillon.	Potasse alcoolique	29.81
	Glycérine	26.62
4e échantillon.	Potasse alcoolique	29.37
	Glycérine	26.62

Nous estimons donc que si les chimistes veulent arriver à faire concorder les indices Reichert-Meissl qu'ils déterminent, ils doivent s'en tenir à un seul procédé de saponification.

Nous écartons le procédé à la glycérine comme trop brutal et trop variable et nous accordons la préférence au procédé à la potasse alcoolique dans les conditions que nous avons établies par expérience.

Poursuivant nos recherches, nous avons comparé les deux procédés de saponification dans la méthode Wauters (1) pour la recherche du beurre de coco dans les falsifications du beurre.

Il s'agit là du dosage des acides gras volatils insolubles dans l'eau, mais solubles dans l'alcool. Or il est facile de constater — les quelques expériences suivantes le montrent — que la teneur des acides gras volatils insolubles augmente si on emploie le procédé à la glycérine.

Il résulte de cette constatation déconcertante qu'un certain nombre

(1) *Bulletin de la Société chimique de Belgique*, janvier 1901.

Digitized by Google

de beurres purs pourraient être déclarés falsifiés par du beurre de coco si les chimistes faisaient usage de ce procédé.

1er échantillon.	Potasse alcoolique ½ heure on obtient			1.2	En acides volatils insolubles.
	Glycérine . . .	—	—	2.8	Ce qui indiquerait une dizaine de °/₀ de beurre de coco.
2e échantillon.	Potasse alcoolique	—	—	2.5	En acides volatils insolubles.
	Glycérine . . .	—	—	4.2	
3e échantillon.	Potasse alcoolique	—	—	3.3	
	Glycérine . . .	—	—	5	
4e échantillon.	Potasse alcoolique	—	—	3.7	
	Glycérine . . .	—	—	5.1	

Les trois derniers échantillons ont été falsifiés par du beurre de coco que nous y avons introduit. Les chiffres obtenus par la saponification alcoolique s'accordent très bien avec les quantités introduites, tandis que ceux de la saponification glycérinique sont beaucoup trop forts.

Ces constatations semblent coïncider avec celles que l'on peut faire en lisant le travail de M. Polenske (1), qui saponifie à la glycérine dans la crainte injustifiée de laisser de l'alcool dans le savon. Ayant ajouté du beurre de coco aux échantillons de beurre qu'il expérimentait, il trouve presque partout dans son tableau C des chiffres supérieurs à la quantité de beurre de coco qu'il a réellement ajoutée.

En résumé, les résultats obtenus à l'aide des deux procédés de saponification du beurre dans la détermination des acides gras volatils solubles et insolubles de cette substance sont trop différents pour être comparables.

De leur emploi simultané, il ne peut résulter que de graves mécomptes tant pour la détermination d'un beurre dit marchand que pour déceler le beurre de coco.

Au surplus, la méthode alcoolique, moins brutale, est plus sûre d'application, si l'on en fixe une bonne fois les détails; ses variations suivant une marche ascendante régulière, nous lui accordons sans hésiter la préférence dans les limites de temps, surtout, que nous avons fixées.

(1) *Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs und Genussmittel*, 7, 277, 1904.

Digitized by Google

Sur l'emploi de la poudre de peau chromée dans l'analyse des tanins,

par Éd. NIHOUL.

On sait que la méthode d'analyse des matières tannantes adoptée par l'Association internationale des chimistes de l'industrie du cuir est basée sur l'absorption, par la poudre de peau, du tanin renfermé dans les matières premières. C'est le procédé le plus simple, le plus rapide et le plus en rapport avec la pratique industrielle.

Toutefois, pour obtenir des résultats satisfaisants, il est indispensable de se servir d'une poudre de peau préparée avec soin, notamment bien désacidifiée et mélangée de cellulose dans la proportion voulue. La teneur en azote organique calculée sur un produit renfermant 18 °/₀ d'eau doit atteindre 11.5 °/₀. Elle ne doit pas abandonner à l'eau plus de 5 milligrammes de matières quand on fait un essai à blanc, dans les conditions de l'analyse, au moyen d'eau pure.

Le réactif dont se servent les chimistes de l'Association internationale est préparé par « Mehner und Stransky » et le produit est placé sous le contrôle de la « Versuchsanstalt für Lederindustrie », de Freiberg (Saxe).

Le Dr Turnbull a soumis à d'assez longs essais la poudre de peau de Freiberg, au point de vue de sa conservation; il a trouvé que le réactif pouvait se conserver longtemps sans altération appréciable, en vase rempli et bien bouché. Malheureusement, malgré tous les soins que l'on met à sa fabrication, le produit présente parfois des différences de constitution inhérentes à la peau employée à sa préparation. Aussi sa capacité d'absorption pour le tanin est-elle assez variable; il en est de même de la rapidité de la filtration dans le filtre-cloche de Procter. D'un autre côté, sa conservation est sous la dépendance de sa teneur en eau et de la température ambiante. Bref, elle présente de multiples inconvénients qui ont suggéré aux chimistes américains (Association des chimistes agricoles officiels des États-Unis) l'idée de remplacer la poudre de peau par de la poudre de cuir tanné au chrome.

D'après les essais du Profr Procter (communiqués au Congrès de Leeds, 1902), la poudre de peau chromée donne d'excellents résultats quand on fait usage, comme c'est le cas dans l'analyse des jus tanniques, de la « Shake Method » pour le dosage du tanin. Towse et Turnbull auraient voulu voir essayer également la poudre chromée dans l'analyse des matières tannantes, telle qu'elle se pratique par la méthode de

Digitized by Google

l'Association des chimistes du cuir. La question est mise à l'ordre du jour pour le Congrès de Prague, qui doit avoir lieu dans le courant du mois de septembre de cette année.

Afin que la question puisse être discutée en connaissance de cause par les membres de l'Association, le Dr Paessler, directeur de la Station d'essai de Freiberg, a pris l'initiative d'envoyer à un certain nombre de chimistes trois échantillons de poudre de peau chromée préparée d'après ses indications.

L'échantillon A renferme 0.6 à 1 °/₀ d'oxyde chromique. Cette poudre ne gonfle que faiblement au contact des liqueurs tannantes. Le Dr Paessler recommande de tasser fortement la poudre dans le filtre-cloche, de façon que la filtration dure de une heure et demie à deux heures.

L'échantillon B est plus riche en chrome, il renferme 4 à 5 °/₀ d'oxyde chromique. La peau n'a pas été désacidifiée pour sa préparation. Elle gonfle très faiblement; le bourrage doit être très ferme dans le filtre-cloche.

Enfin l'échantillon C renferme la même teneur en oxyde de chrome que le précédent, mais le produit est désacidifié. Il gonfle très faiblement et doit être très fortement tassé dans l'appareil d'absorption. Le Dr Paessler recommande de charger les cloches de façon que dans ces deux derniers cas comme dans le premier, la filtration dure de une heure et demie à deux heures.

Nous avons fait quelques essais avec ces trois produits en même temps qu'avec de la poudre de peau conservée en flacon bouché et bien rempli depuis à peu près une année.

Une première série d'expériences a été faite au point de vue qualitatif avec de l'eau distillée. Chaque filtre-cloche de Procter (ancien modèle) fut chargé de 5gr5 de poudre de peau sans tassement dans la cloche. La filtration s'est faite avec une rapidité extraordinaire avec les poudres chromées B et C. Remarque importante, ces deux dernières n'abandonnent que des traces de gélatine à l'eau et uniquement dans les quelques centimètres cubes qui passent dès le début. Il n'en est pas de même de la poudre faiblement chromée. Après réception des 25 premiers centimètres cubes, le filtrat de la poudre A précipitait encore avec le tanin. J'ai constaté de plus que le filtrat de B reste légèrement acide au tournesol, même après passage de 100 c. c. de liquide.

Dans la seconde série d'essais, nous avons chargé de la même façon les cloches à raison de 5gr5 de poudre de peau et nous avons recueilli de chacune 90 c. c., en trois parts de 30 c. c. chacune. Ces 30 c. c. ont été évaporés en nous plaçant dans les conditions habituelles de l'analyse. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau ci-dessous, dans

Digitized by Google

lequel nous avons indiqué, sous la lettre D, les résultats obtenus comparativement avec la poudre de peau ordinaire, vieille d'un an, conservée dans les conditions recommandées par Turnbull, en flacon rempli et bien bouché.

VOLUMES PRÉLEVÉS.	A	B	C	D
30 premiers centimètres cubes .	0.0150	0.0031	0.0061	0.0726
30 centimètres cubes suivants . .	0.0015	0.0013	0.0015	0.0190
30 centimètres cubes suivants . .	0.0016	0.0011	0.0015	0.0068

Il ressort de ces résultats que la poudre chromée n'abandonne que des quantités insignifiantes de matières solubles à l'eau de lavage, s'élevant à $2^{mg}5$ seulement pour les échantillons A et C et à 2 milligrammes pour l'échantillon B. La poudre ordinaire, au contraire, laisse dissoudre plus de 21 milligrammes dans les 50 c. c. qui serviront à la détermination du non-tanin, dans les conditions ordinaires de l'analyse. Cette quantité énorme démontre que la poudre de peau ordinaire s'altère assez profondément, quelles que soient les précautions prises pour la conservation. A l'origine, le produit se trouvait dans les conditions requises et n'abandonnait à l'eau de lavage dans les mêmes conditions qu'une quantité à peine égale à 5 milligrammes.

On constate, d'autre part, que ce n'est qu'aux débuts de la filtration que les poudres fortement chromées abandonnent leurs matières solubles. On pourrait même se demander de prime abord s'il ne suffirait pas dans une analyse ordinaire de se borner à rejeter les 5 premiers centimètres cubes avant de recueillir le volume destiné au dosage du non-tanin. Malheureusement, ce n'est guère probable, car le liquide passait avec une extrême rapidité, les 90 c. c. étant recueillis en moins d'une demi-heure. Un contact plus prolongé laisse dissoudre plus de matières solubles, et cette rapidité laissait prévoir d'ailleurs que dans l'analyse des liqueurs tanniques, il serait nécessaire de charger les filtres-cloches d'une plus forte quantité de poudre de peau, abandonnant par conséquent plus de matières solubles.

Les essais suivants ont été exécutés sur une solution d'extrait de quebracho, préparée dans les conditions imposées pour le dosage du

Digitized by Google

tanin. Les filtres-cloches ont été chargés des mêmes quantités de poudre de peau, seulement la poudre a été tassée fortement en B et en C, ce qui n'a rempli la cloche qu'à moins d'à moitié. Nous en avons achevé le remplissage au moyen de laine de verre. La filtration a duré un peu plus d'une heure pour A, à peu près trois quarts d'heure pour B et C. Les 30 c. c. recueillis en second lieu étaient déjà légèrement teintés pour la poudre B; ils étaient nettement colorés et même légèrement troubles pour la poudre C. Les résultats sont rapportés dans le tableau ci-dessous :

VOLUMES ÉVAPORÉS.	A	B	C	D
30 premiers centimètres cubes .	0.0061	0.0114	0.0103	0.0606
30 centimètres cubes suivants . .	0.0059	0.0198	0.0432	0.0151
30 centimètres cubes suivants . .	0.0045	0.562	0.0658	0.0090
Non-tanin °/₀ d'extrait	2.88	—	—	6.69

La poudre de peau faiblement chromée semble avoir donné dans ce cas un résultat exact en non-tanin, tandis que la poudre de peau ordinaire conservée d'un an a donné un résultat du double trop élevé. Les chiffres démontrent que ce produit abandonne des quantités plus ou moins considérables de matières solubles à l'eau chargée du non-tanin.

Chose singulière, la solution de non-tanin de quebracho semble avoir dissous moins de matières solubles de cette poudre de peau que l'eau distillée. La raison en est multiple. D'abord les matières astringentes de la solution ont insolubilisé une partie de la substance peau soluble. Ensuite la durée de la filtration dans nos essais a été beaucoup moindre. Dans le cas de l'eau distillée, elle avait duré plus du double de temps que dans le cas de la solution de quebracho. Peut-être aussi d'ailleurs la substance peau est-elle moins soluble dans la solution de non-tanin que dans l'eau distillée. Ce dernier point, que je me propose d'étudier dans un prochain travail, contribuerait à jeter quelque lumière sur l'influence, bien constatée, du non-tanin sur le rendement industriel.

Les résultats des colonnes B et C démontrent que les poudres de peau fortement chromées ne peuvent pas être employées en quantités équivalentes à la poudre faiblement chromée ou à la poudre de peau ordinaire dans l'analyse des tanins.

Digitized by Google

Nous avons procédé à de nouveaux essais en ce qui concerne ces deux matières détannisantes. Dans les essais B et C du tableau suivant, la poudre de peau a été tassée à raison de 9 grammes par cloche. Dans l'essai B′, le tassement a été plus serré encore, la cloche ayant été chargée à raison de 13 grammes de poudre de peau fortement chromée non désacidifiée.

VOLUMES ÉVAPORÉS.	B	C	B′
30 premiers centimètres cubes . . .	0.0075	0.0065	0.0117
30 centimètres cubes suivants . . .	0.0051	0.0045	0.0054
30 centimètres cubes suivants . . .	0.0075	0.0127	0.0045
Non-tanin °/₀ d'extrait.	3.5	—	2.75

On constate donc que le bourrage à raison de 9 grammes de poudre par filtre-cloche (anciennes dimensions) est insuffisant même pour la poudre B, qui dans tous mes essais s'est montrée supérieure à la poudre C ; il devient nécessaire d'employer au moins 12 grammes de poudre de peau par opération pour obtenir des résultats satisfaisants. La teneur en non-tanin est sensiblement la même dans l'essai B′, fait au moyen de poudre de peau fortement chromée et non désacidifiée et dans l'essai A du tableau précédent, fait au moyen de poudre de peau faiblement chromée. Remarquons qu'il faut deux fois et demie autant de matière absorbante dans le cas de poudre fortement chromée. Nous ne voyons donc aucun avantage à faire usage des poudres de peau fortement chargées d'oxyde de chrome dans l'analyse des tanins, si l'on conserve le *modus operandi* admis par l'Association. La poudre de peau faiblement chromée est à mon avis celle à laquelle il y a lieu de donner la préférence, si, bien entendu, sa teneur en chrome est suffisante pour assurer la bonne conservation du produit. Il ne faut pas perdre de vue qu'elle est de plus d'un emploi plus économique que les deux autres matières similaires proposées.

(Laboratoire de chimie industrielle
de l'Université de Liége, juin 1906.)

Digitized by Google

Notice sur le thiobornéol,

par M. Henri Wuyts.

Dans une publication récente (1), MM. Borsche et Lange relatent la préparation du thiobornéol, qu'ils ont obtenu notamment en se servant du procédé général de préparation de thiols que j'ai signalé (2).

Ces auteurs ont toutefois perdu de vue que j'avais déjà antérieurement préparé le thiobornéol par deux autres procédés, et cela à partir du camphre (3). Celui-ci est transformé par le sulfhydrate ammonique en un mélange de di- et trisulfide, que la distillation décompose nettement en thiobornéol et thiocamphre.

D'autre part, la réduction du même mélange de sulfides est un moyen commode d'obtenir le thiobornéol. J'ai pu constater depuis lors que le procédé de réduction que j'ai décrit (*loc. cit.*) donne les meilleurs résultats quand on opère sur de plus grandes quantités et laisse la température s'élever modérément.

Le fait que MM. Borsche et Lange aient ignoré ma publication est d'autant plus explicable que les résultats que j'ai obtenus ne sont pas mentionnés dans le supplément du *Beilstein's Handbuch*. J'en profite pour signaler cette lacune.

J'ai eu connaissance du travail de MM. Borsche et Lange alors qu'il était trop tard pour faire insérer dans les *Berichte* une note qui parût avant la fin des vacances; d'où la raison d'être de la présente notice.

Bruxelles, juillet 1906.

---

(1) *Berichte*, **39**, 2346 (1906).
(2) Wuyts et Cosyns, *Bull. Soc. chim.*, **28**, 689 (1903).
(3) *Berichte*, **36**, 863 (1903).

Digitized by Google

REVUE DES JOURNAUX

Chimie générale.

Henry, L. (Louvain). — Observations au sujet de la volatilité dans divers groupes de composés. (*Bull. Classe sciences Acad. Belg.*, 1906, 187-197.)

Études comparatives des dérivés hydrogénés et halogénés de l'azote et du phosphore, du carbone et du silicium. Dans les hydrures normaux, on constate que la méthylation de l'hydrogène phosphoré détermine une diminution de volatilité beaucoup plus considérable que celle de l'ammoniaque, contrairement à ce que la différence dans l'élévation des poids moléculaires pourrait faire supposer. Cette diminution est constante dans toute la série de méthylation de l'hydrure du phosphore.

Pour l'ammoniaque, la disparition du troisième et dernier atome d'hydrogène a pour résultat un abaissement dans le point d'ébullition et une augmentation sensible de volatilité. Quant aux hydrazines, les deux fragments amidogènes sont d'une équivalence parfaite dans les dérivés symétriques; dans les dérivés dissymétriques, l'effet déterminé dans la volatilité par l'augmentation du poids de la molécule à la suite de la seconde substitution l'emporte sur celui qui résulte de la disparition de l'hydrogène.

Entre les chlorures de condensation des composés carbonés et siliciés, on trouve une différence de volatilité de 39° environ, approximativement le double de celle qu'on constate pour les chlorures simples correspondants. A. J. J. V.

Henry, L. (Louvain). — Observations sur l'état moléculaire de l'eau, sa constitution chimique et la valeur relative des deux unités d'action chimique de l'atome de l'oxygène. (*Rec. trav. chim. Pays-Bas*, 1906, 25, 124-137.)

Extrait du mémoire paru dans le *Bull. Classe sciences Acad. Belg.*, 1905, 337-393.
A. J. J. V.

Henry, L. (Louvain). — Observations au sujet de la fonction alcool. (*Rec. trav. chim. Pays-Bas*, 1906, 25, 138-152.)

Extrait du *Bull. Classe sciences Acad. Belg.*, 1905, 537-554. A. J. J. V.

Digitized by Google

DELACRE, M. (Gand). — **Sur le chlorure d'acétyle comme réactif des alcools pinacoliques.** (*Bull. Classe sciences Acad. Belg.*, 1906, 134-139.)

L'auteur a appliqué la réaction du chlorure d'acétyle sur les alcools pinacoliques. Avec l'alcool primaire, il se forme un acétate permettant, comme l'a signalé Henry, d'identifier facilement cet alcool. L'alcool tertiaire ne donne pas de résultat. La méthode de Grignard permettra d'effacer les contradictions entre les chimistes qui ont étudié la synthèse des alcools pinacoliques. A. J. J. V.

CHIMIE ANALYTIQUE.

SCHUYTEN, M. C. (Anvers). — **Ueber Temperaturschwankungen im Innern eines Trockenschrankes. (Sur les modifications de la température à l'intérieur d'une étuve a dessiccation.)** (*Chemiker Zeitung*, 1906, 30.)

Dans une étuve en fonte revêtue intérieurement de porcelaine, et chauffée au moyen d'un radiateur électrique, on peut constater des variations considérables de température, s'élevant jusqu'au delà de 30°, ainsi que l'indiquent des thermomètres de contrôle. Les mêmes variations s'observent quand l'appareil est chauffé avec une lampe. Les différences sont appréciables à diverses températures de chauffe.

A. J. J. V.

ANGENOT, H. (Anvers). — **Analyse eines Wolfram-Zinn Minerales. (Analyse d'un minerai de tungstène-étain.)** (*Zeitschr. ang. Chem.*, 1906, 19, 140-141.)

La séparation quantitative de SnO_2 et WO_3 étant une des plus difficiles, et l'auteur ne trouvant pas de bons résultats, il se décida à chercher lui-même une méthode. A cet effet, il modifia légèrement la méthode de Borntrâger.

L'auteur fond le minerai dans un creuset de fer pendant un quart d'heure avec huit fois son poids de Na_2O_2, au lieu de le traiter pendant une heure par le Na_2CO_3 fondu. Il continue l'analyse suivant Borntrâger. (*Z. f. anal. Chem.*, 1900, 362.) Cette méthode a donné de très bons résultats. P. A.

VANDEVELDE, A. J. J. (Gand). — **Notes de chimie sur les papiers et sur les encres.** (*Revue des bibl. et arch. de Belgique*, 1904, 4, 77-85.)

Une des causes principales de la détérioration des manuscrits est la réaction acide du papier. On peut déterminer conventionnellement un coefficient, en traitant 10 grammes de papier divisé en menus fragments par 100 c. c. d'eau, en décantant après vingt-quatre heures de macération, lavant avec 25 c. c. d'eau, et en titrant avec la baryte décime au moyen de phénolphtaléine. Le nombre de centimètres cubes rapporté à 100 c. c. de papier sec est le coefficient d'acidité.

Digitized by Google

Des manuscrits datant de plus de deux siècles ayant un coefficient de 40, 43, 77, se sont conservés parfaitement; quand le coefficient est plus élevé, on constate une atténuation notable de la teinte de l'encre. Il semble nécessaire d'exiger que, pour l'état civil et les archives, le papier ne présente pas une acidité supérieure à 50°.

Quant à l'encre, il faut, pour assurer sa parfaite conservation, que la quantité de fer oscille autour de 5gr5 au litre et qu'elle contienne une quantité de noir de carbone correspondant à environ 6 à 7 grammes de noir au litre. A. J. J. V.

Chimie agricole.

de Molinari, M. (Liége), et Ligot, O. (Liége). — **L'acide phosphorique soluble dans l'acide citrique des scories de déphosphoration** (3e note). (*Bull. Agriculture*, 1905, 21, 1116-1118.)

Dans deux précédentes notes, les auteurs ont montré l'importance du degré de finesse des scories au point de vue de la solubilité de l'acide phosphorique dans l'acide citrique à 2 %. Les essais de culture avec les scories pures ou avec l'insoluble dans la liqueur de Wagner, ont montré que pour l'avoine, dans les conditions de l'expérience (pots à fleurs), la récolte est normale avec les scories et pratiquement nulle avec l'insoluble. De nouveaux essais comparatifs avec ou sans engrais azotés et potassiques ont permis d'arriver à la même conclusion que l'insoluble dans le réactif de Wagner a à peine cédé son acide phosphorique, tandis que celui des scories était parfaitement utilisé. A. J. J V.

Marcas, L., et Huyge, C. (Gembloux). — **De l'élimination des nitrates par la glande mammaire.** (*Bull. agricult.*, 1906, 22, 217-225.)

Résultats d'expériences sur des vaches ayant reçu des doses de nitrate comprises entre 5 et 10 grammes; le lait de ces vaches a présenté irrégulièrement la réaction caractéristique de la diphénylamine. A. J. J. V.

Ruwet, E. (Gembloux). — **Étude sur le dosage de l'acide phosphorique dans les scories de déphosphoration et les phosphates naturels.** (*Bull. agricult.*, 1906, 22, 206-212.)

L'application de la méthode de Sonnenschein conduit à un précipité qui renferme en général à la fois du phosphate double de magnésium et d'ammonium, mais aussi du phosphate de magnésium. Les deux phosphates $MgNO_4PO_4$ et $Mg_3(PO_4)_2$ ont un poids moléculaire dont le second est environ le double du premier; mais seul le phosphate double se décompose à la calcination. Dans la méthode citro-mécanique,

Digitized by Google

le pyrophosphate présente parfois la réaction avec le nitrate d'argent, en solution aqueuse, tandis que c'est une règle générale pour le pyrophosphate obtenu par le procédé Sonnenschein. A. J. J. V.

HUYGE, C. (Gembloux). — **A propos de lait amer.** (*Bull. agricult.*, 1906, 22, 213-216.)

Maladie bactérienne que l'on parvient à éviter par la stérilisation du lait par un chauffage de cinq minutes à 105°, et par la stérilisation de la crème par trois chauffages de cinq minutes à 90° à vingt-quatre heures d'intervalle. A. J. J. V.

BIBLIOGRAPHIE

—

Electrolytische Alkalichloridzerlegung mit flüssigen Metallkatoden, par le Dr R. LUCION. (181 figures et 7 tables. Éditeur : Wilhelm Knapp, Halle-a.-S., 1906.)

L'intéressant ouvrage que vient de faire paraître en langue allemande notre confrère M. Lucion se rapporte au problème électrochimique, résolu et réalisé aujourd'hui par l'industrie, de la production des alcalis caustiques par l'électrolyse.

Des collègues belges se demanderont peut-être pourquoi M. Lucion a exprimé en langue étrangère le fruit d'un long travail, qui devient ainsi inaccessible à quelques-uns d'entre eux. S'ils venaient à s'imaginer, par hasard, qu'il s'agit là d'un abandon systématique de notre langue usuelle et d'une dénaturalisation volontaire du distingué collaborateur de M. Solvay, qu'ils se détrompent! M. Lucion, qui fut, je pense, un partisan de l'esperanto, ne s'est pas rallié tout à coup à l'internationalisation obligatoire de la langue ou à quelque formule inquiétante de ce genre. L'acte de M. Lucion, quoique réfléchi, est involontaire. Un producteur, fût-il un producteur de livres, ne peut oublier le « marché » et les lecteurs français d'ouvrages spéciaux d'électrochimie sont hélas bien clairsemés; aussi en sommes-nous réduits à envier à la science teutonique toute une descendance de belles publications récentes de « Handbücher », « Lehrbücher », monographies, etc. Paraître en allemand ou ne pas paraître, telle était sans doute la question pour l'ouvrage de notre confrère.

Son œuvre fait donc partie de la collection, éditée chez Knapp à Halle-sur-Saale, des « Monographies d'électrochimie appliquée », dont elle constitue le vingt-troisième volume. Comme le titre l'indique, il n'a pour objet qu'une partie des procédés de préparation électrolytique des alcalis caustiques, celle qui repose sur la production

Digitized by Google

intermédiaire d'un alliage de sodium ou de potassium avec le métal fluide de la catode, alliage qui est ensuite décomposé au contact de l'eau pour l'obtention de lessives alcalines exemptes de chlorure. On sait, en effet, que d'autres méthodes réalisent directement et sans libération provisoire du métal alcalin, la production de ces lessives qui sont alors plus ou moins riches en sel alcalin, dont il faut isoler l'alcali.

Il en résulte que non seulement l'appareillage électrolytique, mais aussi le mode de travail chimique d'une usine électrolytique, sont essentiellement différents suivant que celle-ci utilise la première ou la seconde méthode. Dans le premier cas, la technique se différencie encore suivant que le métal catodique employé est le mercure ou le plomb à l'état de fusion. D'où le cloisonnement de l'ouvrage de M. Lucion en deux parties correspondantes, disposées symétriquement; la plus importante est consacrée aux catodes à mercure, l'emploi du plomb fondu d'apparition plus récente n'étant encore pratiqué qu'en Amérique.

M. Lucion indique d'abord, de manière claire et concise, la théorie, les conditions générales et les écueils industriels du procédé, et on lira notamment avec grand profit les quatrième et cinquième chapitres qui esquissent l'évolution industrielle des procédés au mercure et donnent des renseignements sur l'état actuel des usines en marche.

Comme pour ses devanciers de la collection des Monographies, dont l'ouvrage de M. Lucion poursuit le plan commun, la description, illustrée de figures, de tous les brevets essentiels en constitue la part la plus importante, et nous n'avons pas été peu étonné d'apprendre que le premier brevet relatif à l'emploi du mercure comme agent d'amalgamation du sodium métallique, qui est le pivot des procédés Castner, Kellner et Solvay, actuellement employés, est un brevet belge de Nolf, pris en 1882.

Avec raison, M. Lucion s'est abstenu au cours de cette revue des procédés proposés, de critiques personnelles, et il remarque avec justesse qu'elles n'ajouteraient ni n'enlèveraient rien de sa puissance à la sentence de la pratique qui a fait vivre les uns et oublié les autres.

De même, il faut savoir gré à M. Lucion d'avoir rigoureusement limité à quelques chiffres les données économiques — toujours aléatoires — relatives aux procédés dont certains auteurs des précédentes monographies avaient quelque peu et fort vainement encombré leur œuvre, et nous sommes convaincu que, grâce à ses qualités de clarté et de concision, l'ouvrage de notre confrère sera fort apprécié des électro chimistes.

OCT. DONY.

Digitized by Google

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE

DE BELGIQUE

Vingtième année. — N° 8 — Août 1906.

COMITÉ CENTRAL.

Extraits du procès-verbal de la séance du 18 juillet 1906.

Présents : MM. H. Van Laer, président, J. Graftiau, Hoton, Lucion, Ch. Masson, Puttemans et J. Wauters, secrétaire général.

M. Ledoux, secrétaire de la Section de Mons, assiste à la séance.

MM. Crismer, Lejeune, Lonay, A. Herlant et Vandevelde font excuser leur absence.

* * *

Sont admis membres effectifs :

A. — *Pour la Section de Bruxelles.*

M. **Custor, Max**, ingénieur, 115, boulevard de la Senne, à Bruxelles, présenté par MM. Groll et J. Wauters;

M. **Limbourg, Hubert**, étudiant à l'École industrielle, 123, avenue Kersbeck, à Forest lez-Bruxelles, présenté par MM. Puttemans et J. Wauters;

M. **Wassmer, Eugène**, docteur en sciences, 30, rue du Gouvernement-Provisoire, à Bruxelles, présenté par MM. Lucion et Crismer.

B. — *Pour la Section de Gand.*

M. **Benoît, Maurice**, licencié ès sciences, sous-directeur des Usines des Moulins, à Gand.

* * *

Le Comité fixe aux 29 et 30 juillet la réunion générale qui doit avoir lieu, cette année, à Mons, et en arrête le programme ainsi que l'ordre du jour de l'Assemblée générale.

Le Secrétaire général.
J. WAUTERS.

Digitized by Google

TRAVAUX ORIGINAUX

Contribution à l'étude des propriétés des composés organo-magnésiens,

par A. REYCHLER.

1° L'ACTION DU CHLOROFORME SUR LE BROMURE DE PHÉNYLMAGNÉSIUM. — Dans une fiole munie d'un entonnoir à robinet et d'un réfrigérant à reflux, j'ai fait agir sur l'halogénure organo-magnésien provenant de 6gr2 de magnésium et 40 grammes de brombenzène une solution éthérée de 10gr3 de chloroforme. L'action de ce dernier se manifeste par l'ébullition spontanée du dissolvant et par la formation d'un dépôt cristallin. Passant ensuite par les traitements habituels, j'ai obtenu une solution éthérée, dont l'évaporation m'a fourni le produit brut de l'opération : 16gr6 d'une matière faiblement jaunâtre, presque entièrement cristalline, fusible vers 78 à 84°. Ce produit a distillé en grande partie vers 358°, en me donnant un hydrocarbure incolore, fusible à 93°, capable de former avec du benzène une combinaison cristalline fusible à 76-77°.

Les substances mises en réaction se sont donc montrées aptes à fournir un bon rendement de *triphénylméthane :*

$$3\ C_6H_5MgBr + CHCl_3 = 3\ MgBrCl + CH\ (C_6H_5)_3.$$

2° L'ACTION DU CHLORURE DE BENZYLIDÈNE SUR LE BROMURE DE PHÉNYLMAGNÉSIUM. — Par une opération semblable à la précédente (utilisant 6gr5 de magnésium, 40 grammes de brombenzène, une trace d'iode, 20gr6 de chlorure de benzylidène et environ 80 grammes d'éther sec), j'ai obtenu comme produit brut 24gr5 d'une huile jaunâtre, assez épaisse.

Ayant dissous ce produit dans du benzol chaud, j'ai pu recueillir le lendemain 8gr5 de cristaux fusibles vers 67-69° et renfermant du benzène

Digitized by Google

combiné. Par l'élimination de ce dernier, et par des recristallisations dans l'alcool, j'ai pu isoler deux substances :

a) Une petite quantité de *tétraphényléthane*, corps fusible à 209°, quasi insoluble dans l'alcool bouillant, soluble dans le benzène chaud et cristallisant avec du benzène combiné. L'oxydation par une solution acétique d'acide chromique donne de la benzophénone.

b) Une quantité très prépondérante de *triphénylméthane*, fusible à 91-93° et fournissant vers 352° un distillat jaunâtre, souillé d'un peu de matière huileuse.

Le tétraphényléthane a pu résulter de l'action d'un excès de magnésium sur le produit intermédiaire $(C_6H_5)_2CHCl$ (1), et le triphénylméthane s'est formé d'après l'équation

$$2\ C_6H_5MgBr + C_6H_5CHCl_2 = 2\ MgBrCl + CH\ (C_6H_5)_3.$$

3° J'ai constaté qualitativement que le bromure de phénylmagnésium réagit vigoureusement avec le tétrachlorure de carbone et avec le chlorure de benzényle ($C_6H_5CCl_3$); mais je n'ai pas étudié de plus près les produits obtenus.

* * *

Somme toute, bon nombre d'halogénures organiques sont loin de partager à l'égard des combinaisons organo-magnésiennes l'indifférence dont font preuve les iodures ou bromures de radicaux alcooliques monovalents (CH_3I, C_2H_5Br, etc.).

Note relative à l'étude des réactions qui donnent naissance aux composés organo-magnésiens,

par A. REYCHLER.

Les réactions ci-dessus désignées peuvent être rendues très difficiles, ou même impossibles, lorsque le milieu dans lequel elles devraient se produire comprend de petites quantités de certaines matières étrangères. J'ai constaté notamment l'influence enrayante exercée par le chloroforme, le bromoforme, le tétrachlorure de carbone, l'acétone, l'éther acétique; mais je me contenterai de démontrer la puissance du premier de ces paralysants.

(1) Ou de l'action de C_6H_5MgBr sur du $(C_6H_5CHCl)_2$ préalablement formé (?).

Digitized by Google

I. — Expériences faites a l'aide d'halogénures auto-excitateurs.

A 0gr25 de magnésium, recouvert de 4 c. c. d'éther sec, on ajoute *d'abord* une certaine dose de chloroforme et *ensuite* un centième de molécule-gramme d'un halogénure organique. Après avoir bien mêlé les substances, on note le temps qui s'écoule entre l'introduction de l'halogénure et les premiers bouillonnements bien marqués de l'éther au sein de la limaille métallique. On trouve ainsi que plus le chloroforme est abondant, plus la réaction se trouve mise en retard, et que par une dose suffisante du paralysant le retard peut même devenir indéfini.

Exemples relatifs à l'iodure de méthyle (1gr4 de CH_3I) :

Chloroforme :	0 gramme	1.2	1.8	2.4	3.6
Temps :	3 minutes	18′	33′	82′	? [1].

Autre série (8 c. c. d'éther et 1gr4 de CH_3I) :

Chloroforme :	0 gramme	0.6	1.3	1.8
Temps :	4 à 5 minutes	10 à 14′	20 à 27′	?

Exemples relatifs au bromure d'éthyle (1gr1 de C_2H_5Br) :

Chloroforme :	0 gramme	2 gouttes	0gr15.
Temps :	14 minutes	40′	?

Exemple relatif à l'iodbenzène (4 c. c. d'éther, 2 grammes de C_6H_5I) :

Chloroforme :	0 gramme	2 gouttes.
Temps :	9 minutes	?

II. — Expériences faites a l'aide du brombenzène.

Le brombenzène n'agit pas spontanément sur le magnésium [2], de sorte que le mode opératoire déjà décrit devient inapplicable. Mais

---

[1] Pas de réaction en vingt-quatre heures. Au bout de ce temps, l'application d'une température de 35 à 40° ne détermine pas l'attaque du métal, mais un petit cristal d'iode réveille les affinités latentes.

[2] 1 gramme de magnésium, 5 grammes d'éther, 2 grammes de brombenzène: pas d'action, même au bout de trois jours.

Digitized by Google

l'attaque du métal, commencée par l'iodure de méthyle ou le bromure d'éthyle, peut être continuée par le brombenzène; et l'activité de cette dernière substance peut également être excitée par la présence d'une minime quantité d'iode.

De là un nouveau procédé d'investigation.

1° *Avec l'iodure de méthyle comme excitateur.* — Dans une fiole, munie d'un entonnoir à robinet et d'un réfrigérant à reflux, on introduit 2 grammes de magnésium, de l'éther et $^1/_{200}$ de molécule-gramme d'iodure méthylique, et on laisse la réaction bien s'achever.

Pour s'assurer ensuite de l'efficacité de l'amorçage, on ajoute une solution éthérée de $^1/_{200}$ de molécule-gramme de brombenzène, et on laisse la nouvelle réaction s'achever comme la première.

Vient ensuite l'introduction de $0^{gr}2$ ou $0^{gr}3$ de chloroforme (moins que $^2/_{600}$ de molécule-gramme), une bonne agitation de la masse et une pause de quelques minutes; et enfin l'addition d'une quantité quelconque (4 à 5 grammes) de brombenzène [1].

Or, voici le résultat d'une pareille opération : *bien que le chloroforme ait été pris en quantité trop petite pour qu'il ait pu éliminer, par réaction, la totalité des* RMgHlg *présents, on trouve que le brombenzène final demeure indéfiniment inactif.*

2° et 3° *Avec le bromure d'éthyle ou avec l'iodbenzène comme excitateur.* — Même mode opératoire, même résultat.

4° *Avec l'iode comme excitateur.* — Après avoir laissé réagir un mélange composé de $2^{gr}7$ de magnésium, d'éther, d'une trace d'iode et de $^1/_{100}$ de molécule-gramme de brombenzène, on y introduit une solution éthérée de $0^{gr}1$ à $0^{gr}3$ de chloroforme (moins que $^1/_{300}$ de molécule-gramme). On agite convenablement la masse et, après un délai de quelques minutes, on ajoute 4 ou 5 grammes de brombenzène dissous dans de l'éther (poids total de l'éther employé : 20 à 30 grammes).

On observe encore une fois que *la petite quantité de chloroforme a suffi pour détruire l'amorçage, et que le brombenzène final demeure inactif.*

III. — Expérience complémentaire.

Ayant laissé s'épuiser l'action de 8 grammes de brombenzène sur un mélange de 2 grammes de magnésium, 15 grammes d'éther et une trace d'iode, et préparé, d'autre part, un mélange composé de $0^{gr}5$ de magné-

[1] Poids total de l'éther employé : 20 à 30 grammes.

Digitized by Google

sium, 5 grammes d'éther et 3 grammes de brombenzène, on peut amorcer l'activité de ce dernier système en y introduisant, par filtration, une petite quantité de liquide clair empruntée au premier [1].

Considérations théoriques.

Les réactions productrices de composés organo-magnésiens, après un début pénible, se développent progressivement pour atteindre le plus souvent un très grand degré de vivacité. Tenant compte de cette manière d'être, je suis disposé à croire que lesdites réactions sont accompagnées de la *production de substances catalysatrices*, capables d'aviver de plus en plus les transpositions auxquelles elles doivent leur naissance, capables aussi de déterminer l'activité de systèmes qui par eux-mêmes resteraient indéfiniment inertes. Supposant en outre que les catalysateurs en question soient doués d'une très grande réactivité, notamment à l'égard du chloroforme, j'en arrive tout naturellement à des conséquences qui sont bien d'accord avec les faits expérimentaux :

Pour empêcher la formation d'un halogénure organo-magnésien, le chloroforme doit intervenir à une concentration d'autant plus grande que ladite formation reproduit plus rapidement la substance avivante ou catalysatrice.

Les substances catalysatrices ne sont que des produits secondaires des réactions étudiées. Elles sont généralement peu abondantes et ne peuvent pas être confondues avec les halogénures RMgHlg, ainsi que le démontrent les faits signalés au titre II de cette étude. Elles ne sont pas localisées au voisinage immédiat du métal, mais répandues dans toute la partie liquide du système réagissant (titre III).

Quant à la nature chimique des catalyseurs, elle reste à élucider par des recherches ultérieures. La préparation la plus avantageuse du zinc-éthyle semble pourtant nous dire que la solution du problème pourrait bien être indiquée par la formule MgR_2.

(Saint-Nicolas, 15 juillet 1906.)

---

[1] Le résultat reste le même lorsque dans le premier mélange on remplace le brombenzène par de l'iodure de méthyle. Les filtres employés doivent être bien secs.

Digitized by Google

Application de la méthode picnométrique à la détermination du poids et du volume des précipités en suspension dans les liquides (2e mémoire). — Cas des précipités formés au sein des jus de betteraves,

par H. GILLOT et A. GROSJEAN.

Nous avons montré dans un précédent mémoire [1] que pour les précipités qui se forment sans absorption de corps dissous, ou tout au moins pour lesquels l'absorption de corps dissous est réduite au minimum, il existe entre la différence de densité du mélange et du filtrat s'écoulant librement, une relation si étroite que le poids du précipité formé peut être calculé rigoureusement à l'aide de la formule simple :

$$p = (D - d')V \times k,$$

expression dans laquelle les lettres conservent les valeurs que nous leur avons assignées dans notre premier mémoire.

Nous avons également montré que la représentation des résultats obtenus pouvait se faire graphiquement, et nous avons été ainsi amenés à tracer une courbe sur laquelle sont venues se placer les différentes valeurs des coefficients k pour toutes les réactions que nous avons étudiées. Nous avons reconnu que cette courbe est un fragment d'hyperbole, et à l'aide des cinq points déterminés, nous avons pu dégager la formule à l'aide de laquelle il est possible de calculer la valeur de tous les coefficients pour des précipités dont la densité est comprise entre 2.22 et 6.29. Nous n'avons pas considéré de précipités moins denses ni plus denses, parce que nous n'avions en vue que de dégager l'importance des phénomènes d'absorption lors de la formation des précipités plombiques au sein des jus de sucrerie, et c'est entre ces limites 2.2 et 6.3 que sont comprises les densités des précipités que nous avons obtenus et sur lesquels ont porté principalement nos investigations.

---

[1] *Bulletin de la Société chimique de Belgique*, n° 7, juillet 1905.

Digitized by Google

L'équation de la courbe est la suivante :

$$19{,}187x^2 + 685{,}992xy + 584{,}892y^2 - 924{,}887x - 2954{,}980y + 2625{,}569 = 0.$$

x représente dans cette équation la densité du précipité et y la valeur du coefficient k.

Connaissant la densité du précipité et remplaçant les lettres par leur valeur, en mettant l'équation sous la forme générale

$$y^2 + px + q = 0,$$

on déduit de là facilement la valeur de y :

$$y = -\frac{p}{2} \pm \sqrt{\frac{p^2}{4} - q}.$$

Si donc le précipité naissant présente la même composition que le précipité desséché, on doit trouver pour la valeur de k, déterminée par l'expérience directe, un chiffre identique à celui qui représente la valeur de y calculée à l'aide de l'équation de la courbe.

Au contraire, si k déterminé par l'expérience directe est $>< y$ déterminé par la formule de l'hyperbole, c'est que le précipité s'est formé avec absorption d'eau ou de corps dissous. Avec absorption d'eau si $y < k$; avec absorption de corps dissous si $y > k$.

Si le précipité, au contraire, s'est formé sans absorption d'eau ou de corps dissous, c'est-à-dire si $y = k$, dans ce cas le poids de précipité pourra être calculé à l'aide de la formule donnée plus haut

$$p = (D - d')V \times k,$$

formule qui nous a servi dans notre première communication à calculer le poids des précipités dans le cas de réactions nettement définies.

Afin de bien faire comprendre notre manière d'opérer et le but que nous poursuivons, nous transcrirons dans tous ses détails un exemple se rapportant à un des nombreux essais que nous avons faits en nous servant de jus de betteraves obtenu par pression.

I. — Jus de presse.

Nous avons opéré le 15 septembre sur un lot de betteraves arrivées à maturité. Nous les avons râpées, puis nous en avons extrait le jus par la presse. Le jus obtenu avait une densité de 1.07139 et renfermait 15.99 sucre pour 100 centimètres cubes.

Digitized by Google

Nous avons opéré dans un picnomètre de 1000 c. c., gradué d'après le jaugeage de Mohr. Nous y avons introduit :

534gr81 de jus.	soit	499cc17
38.67 de sous-acétate de plomb. . .		30.46 (1)
471.34 d'eau		471.34

Le poids total dans le picnomètre était de	1044gr82
Le volume calculé (somme des volumes des composants).	1000cc97
Le volume effectif	1000 c. c.

C'est-à-dire que la réaction s'est opérée en entraînant une contraction de 0cc97, soit, pour un volume de 100 c. c., 0cc097.

Nous avons recueilli soigneusement le précipité sur un filtre taré; nous l'avons lavé à fond, d'abord par des décantations successives, puis sur le filtre jusqu'à ce que les eaux de lavage ne donnent plus la réaction de l'α naphtol.

Nous l'avons alors desséché jusqu'à poids constant et enfin pesé. Il pesait à l'état sec 10gr355. Sa densité à 15° était de 2.33.

Calcul de la valeur du coefficient y. — Il est facile de calculer, à l'aide de l'équation de la courbe, quelle sera la valeur du coefficient y, si le précipité naissant a la même composition que le précipité desséché, en un mot, si le précipité, en se formant au sein du liquide, n'a retenu aucune parcelle de substance dissoute (sucre, sels ou plomb en excès).

L'application de la formule

$$29,187x^2 + 685.992xy + 584,892y^2 - 924,887x - 2954,980y + 265,569 = 0$$

conduit aux résultats suivants, si l'on remplace les lettres par leur valeur :

$$104,1643043 + 1598,36136y + 584,892y^2 - 2154,98671 - 2954,980y + 2625,569 = 0,$$

(1) Il est à peine besoin de dire que pour cet essai comme pour tous ceux qui suivront, nous nous sommes efforcés de n'ajouter que la quantité strictement nécessaire de plomb pour la défécation. Quand nous disons « quantité strictement nécessaire », nous entendons par là une quantité de sous-acétate de plomb suffisante pour provoquer une défécation complète. Il est évident qu'il est fort difficile d'éviter un excès de réactif. Tout ce que l'on peut faire, c'est de réduire cet excès au minimum.

Digitized by Google

d'où

$$y^2 - \frac{1356.61864}{584\,892}\,y + \frac{574.7465943}{584.892} = 0,$$

$$y^2 - 2.319y + 0.982 = 0,$$

c'est-à-dire que pour

$$y = -\frac{p}{2} \pm \sqrt{\frac{p^2}{4} - q},$$

$$y = 1.159 + \sqrt{2.344 - 0.982},$$

$$y = 1.760.$$

C'est donc 1.760 que l'on devrait trouver pour la valeur de k si le précipité au moment de sa formation n'a pas retenu de corps dissous ou, ce qui revient au même, si la densité du filtrat s'écoulant librement n'a pas été influencée par une absorption de corps dissous pendant la formation du précipité.

Voyons si l'expérience directe confirme cette prévision.

Détermination expérimentale de la valeur de k. — Nous venons de voir que le précipité pesait à l'état sec $10^{gr}355$. La densité étant de 2.33, son volume est de $\frac{10.355}{2.33} = 4^{cc}44$ et le volume du filtrat devient alors $1000 - 4.44 = 995^{cc}56$.

Comme le poids du filtrat est de 1034.465, sa densité devrait être de $\frac{1034.465}{995.56} = 1.03907$.

Or, la détermination picnométrique du filtrat a conduit à la valeur 1.037360. Cette densité est notablement inférieure à celle que l'on aurait dû obtenir si le filtrat s'écoulant librement avait eu la même composition que l'eau mère entourant le précipité au moment de sa formation.

Il ne nous reste plus maintenant qu'à calculer k d'après la formule renseignée dans notre premier mémoire et qui est

$$k = \frac{p}{(D - d')V}$$

Remplaçant les lettres par leur valeur, il vient :

$$k = \frac{10.355}{(1.04482 - 1.03736)\,1000} = 1.388.$$

Cette valeur de k fournie par l'expérience est notablement plus faible

Digitized by Google

que la valeur calculée (1.760), ce qui tend à prouver que le précipité naissant n'avait pas la même composition que le précipité desséché, puisqu'il a entraîné, en se formant, une certaine quantité de corps dissous. Sur quoi porte cette absorption?

Est-ce sur le sucre, sur le plomb en très léger excès ou sur les deux à la fois? C'est là une question que nous n'envisagerons pas pour le moment; nous essaierons de la tirer au clair dans ce qui va suivre.

Détermination de l'influence du volume de précipité formé. — Si nous recherchons quelle correction il y aurait lieu de faire en *supposant* (ce qui n'arrive pas) que le précipité au moment de sa formation n'accumule aucune parcelle de substance dissoute, nous voyons que le précipité occupant un volume de $4^{cc}44$ (pour 1 litre de mélange) le volume de filtrat est réduit à $995^{cc}56$.

L'examen polarimétrique du filtrat a conduit à la valeur 61.4 (tube de 400 millimètres; polarimètre Schmidt).

Soit sucre °/₀ c. c. du filtrat . . . . $7^{gr}9967$.

En ramenant le tout à 100 c. c. de mélange, le volume du filtrat n'est plus que de $99^{cc}556$.

C'est-à-dire que si l'on admet que tout le sucre se trouve dans le filtrat, on a :

Sucre dans les $99^{cc}556$ filtrat = $7^{gr}961$.

En admettant comme exact le pipetage ($49^{cc}917$ au lieu de 50), il vient pour 100 centimètres cubes de jus :

Sucre °/₀ c. c. non corrigé	15.993
Sucre °/₀ c. c. corrigé	15.922
Différence	0.071

soit seulement 0.44 °/₀ du sucre.

Nous avons transcrit dans les tableaux suivants les résultats des nombreux essais que nous avons effectués sur les jus de presse. Tous confirment les résultats de l'essai que nous venons d'exposer en détail en ce qui concerne l'importance de l'absorption de corps dissous par le précipité naissant.

Digitized by Google

TABLEAU I. — *Essai sur jus de presse pendant*

(Essais faits dans des

	BETTERAVES DE X... du 12 septembre.		BETTERAVES DE Y... du 15 septembre.	
	Betteraves.	*Jus.*	*Betteraves.*	*Jus.*
	Racines : 409gr7	Densité : 1.08709	Racines : 491gr	Densité : 1.07139
	Feuilles : 283.1	Sucre °/o : 20cc39	Feuilles : 520	Sucre °/o : 15cc9
	Feuilles °/o : 69.7	Quot. salin : 34.44	Feuilles °/o : 106	Quotient salin. —
	Sucre °/o : 16.1	Pureté : 90.22	Sucre °/o : 13.90	Pureté : 86.50
Jus de presse introduit . . .	540gr57 soit 497cc26		534gr81 soit 499cc17	
Sous-acétate de plomb . . .	63.10 » 49.71		38.67 » 30.46	
Eau distillée	453.50 » 453 50		471.34 » 471.34	
Poids total dans le picnomètre.	1057gr17		1044gr82	
Volume total calculé. . . .	1000cc47		1000cc97	
Volume effectif	1000		1000	
Poids de précipité sec . . .	13gr383		10gr355	
Densité du précipité sec. . .	2.27		2.33	
Volume de ce précipité . . .	5cc89		4cc44	
Volume filtrat (par différence) .	994cc11		995cc56	
Densité du mélange	1.05717		1.04482	
Densité du filtrat { calculée .	1.04997		1.03907	
Densité du filtrat { trouvée. .	1.047562		1.03736	
Valeur du coefficient *k* { calculée. .	1.793		1.760	
Valeur du coefficient *k* { trouvée . .	1.392		1.388	
Polarisation du filtrat (tube 400 millimètres).	78.30		61.40	
Sucre °/o c. c. de ce filtrat . .	10cc1977		7cc9967	
Sucre °/o c. c. jus (non corrigé).	20.395		15.9934	
Sucre °/o c. c. jus (corrigé). .	20.275		15.922	
DIFFÉRENCE. . .	0.120		0.071	

Digitized by Google

la période de végétation des betteraves en 1904.

picnomètres de 1 litre.)

BETTERAVES DE Z... du 26 septembre.		BETTERAVES DE U... du 27 septembre.		BETTERAVES DE X... du 28 septembre.	
Betteraves.	*Jus.*	*Betteraves.*	*Jus.*	*Betteraves.*	*Jus.*
Racines : 502gr	Densité : 1.085056	Racines : 393gr	Densité : 1.08768	Racines : 438gr	Densité : 1.08642
Feuilles : 386	Sucre °/o : 19cc14	Feuilles : 273	Sucre °/o : 20cc56	Feuilles : 258	Sucre °/o : 19cc98
Feuilles °/o : 77	Quot. salin : 28.39	Feuilles °/o : 69	Quot. salin : 38.21	Feuilles °/o : 59	Quot. salin : 36.93
Sucre °/o : 15.61	Pureté : 86.20	Sucre °/o : 17.02	Pureté : 90.30	Sucre °/o : 17.02	Pureté : 89.10
537gr950 soit 495cc78		541gr60 soit 497cc94		540gr95 soit 497cc92	
38.50 » 30.31		37.58 » 29.59		38.60 » 30.40	
473 92 » 473.92		472.54 » 472.54		471.80 » 471.80	
1050gr37		1051gr72		1051gr35	
1000cc01		1000cc07		1000cc12	
1000		1000		1000	
13gr586		12gr259		12gr264	
2.04		2.12		2.14	
6cc65		5cc782		5cc73	
993cc35		994cc218		994cc27	
1 05037		1.05172		1.05135	
1.043724		1.045306		1.045074	
1.042766		1.044652		1.041768	
—		1.882		1.881	
1.787		1.734		1.279	
73.50		78.90		76.70	
9cc5726		10cc2759		9cc9894	
19.145		20.552		19.980	
19.017		20.433		19.865	
0.128		0.119		0.115	

Digitized by Google

TABLEAU II. — *Essais sur jus de presse de betteraves de la variété X...*

	12 JUILLET.		1er AOUT.	
ÉTAT DES BETTERAVES	Poids moyen d'une racine : 240 gr. — des feuilles : 589 Feuilles °/o racine : 245 Sucre °/o racine : —		Poids moyen d'une racine : 452 gr. — des feuilles : 616 Feuilles °/o racine : 136 Sucre °/o racine : 11.1	
JUS DE PRESSE	Densité du jus : 1.041252 Sucre °/o c. c. : 7.84 Quotient salin : 8.66 Pureté : 73 6		Densité du jus : 1.05334 Sucre °/o c. c. : 11.07 Quotient salin : — Pureté : 80.20	
	Picnomètre de 1000.	Picnomètre de 200	Picnomètre de 1000.	Picnomètre de 200.
Jus de presse introduit	519gr46	103gr984	524gr22	105gr0156
Sous-acétate de plomb	64gr16	13gr5404	57gr15	9gr8606
Eau distillée	449gr63	89gr3146	455gr95	92gr3754
Poids total dans le picnomètre	1033gr25	206gr839	1037gr42	207gr2516
Volume total calculé	1000cc21	200cc08	1000cc18	200cc016
Volume effectif	1000	200	1000	200
Poids de précipité sec	11gr295	2gr261	11gr142	2gr2398
Densité du précipité sec	2.65	2.65	2.74	2.74
Poids de filtrat	1021gr955	204gr578	1026gr278	205gr0118
Volume du filtrat	995cc739	199cc147	995cc934	199cc183
Volume de précipité	4cc261	0cc853	4cc066	0cc817
Densité du mélange	1.03325	1.034195	1.037420	1.036258
Densité du filtrat calculée	1.026329	1 027271	1.030467	1.029263
Densité du filtrat trouvée	1.025984	1.024616	1.028688	1.028232
Valeur du coefficient *y* calculé	1.617	1.617	1.584	1.584
Valeur du coefficient *k* trouvé	1.554	1.180	12.76	1.395
Polarisation des filtrats (tube 400 millimètres).	30.09	—	42.50	—
Sucre °/o c. c. de filtrat	7.837	—	11.07	—
Sucre °/o c. c. de jus (non corrigé)	7.837	—	11.07	—
Sucre °/o c. c. de jus (corrigé)	7.803	—	11.02	—

Digitized by Google

aux différentes périodes de végétation. (Du 12 juillet au 12 septembre 1905.)

11 AOUT.		23 AOUT.		12 SEPTEMBRE.
Poids moyen d'une racine :	—	Poids moyen d'une racine :	696 gr.	Poids moyen d'une racine :	1,041 gr.
— des feuilles :	—	— des feuilles :	735	— des feuilles :	1,210
Feuilles °/₀ racine :	—	Feuilles °/₀ racine :	105	Feuilles °/₀ racine :	119
Sucre °/₀ racine :	11.75	Sucre °/₀ racine :	12.35	Sucre °/₀ racine :	12.2
Densité du jus :	1.062626	Densité du jus :	1.0677	Densité du jus :	1.0616
Sucre °/₀ c. c. :	13.41	Sucre °/₀ c. c. :	15.47	Sucre °/₀ c. c. :	13.86
Quotient salin :	17.37	Quotient salin :	20.90	Quotient salin :	20.68
Pureté :	82.7	Pureté :	88.28	Pureté :	86.90

Picnomètre de 1000.	Picnomètre de 200.	Picnomètre de 1000.	Picnomètre de 200.	Picnomètre de 1000.
529gr48	105gr853	531gr06	106gr263	530gr37
47gr60	10gr214	46gr21	9gr291	40gr80
463gr30	92gr070	465gr00	92gr778	468gr69
1040gr38	208gr141	1042gr27	208gr332	1039gr86
999cc90	199cc90	999cc59	199cc98	1000gr46
1000	200	1000	200	1000
11gr896	2gr3792	11gr191	2gr2394	11gr424
2.75	2.75	2.74	2.74	2.51
1028gr484	205gr7618	1031gr079	206gr093	1028gr436
995cc675	199cc135	995cc916	199cc183	995cc449
4cc325	0cc865	4cc084	0cc817	4cc551
1.040380	1.040705	1.04227	1.041660	1.03986
1.032951	1.033222	1 03530	1.034692	1.033137
1 031030	1.032804	1.03320	1.033814	1.03247
1.580	1.580	1.584	1 584	1.674
1.272	1.505	1.313	1.427	1.545
51.48	—	59.4	—	53.2
13 41	—	15.47	—	13.86
13.41	—	15.47	—	13.86
13.35	—	15.41	—	13.80

Digitized by Google

Tableau III. — *Jus de presse de betteraves ensilées.* (Février 1906.)

Les betteraves étaient ensilées depuis trois mois environ. Le jus extrait par pression a donné à l'analyse :

Densité : 1.070431 Sucre °/₀ c. c. : 15.70 Brix : 18.25 Quot. salin : 19.26 Pureté : 86

On a fait avec ce jus 3 séries d'essais : La 1re série comprenant 2 essais au picnomètre de 100 centimètres cubes;
La 2e — 2 — 200 —
La 3e — 2 — 1000 —

	Picnomètre de 100.		Picnomètre de 200.		Picnomètre de 1000.	
	1er essai.	2e essai.	1er essai.	2e essai.	1er essai.	2e essai.
Jus introduit	53gr2796 soit 49cc774	53gr2693 soit 49cc764	106gr933 soit 99cc897	106gr9157 soit 99cc881	534gr72 soit 499cc53	534gr62 soit 499cc44
Sous-acétate de plomb introduit	4.0025 — 3.206	4.0026 — 3.206	7.6027 — 6.091	7.555 — 6.053	37.50 — 30 04	38.07 — 30.50
Eau introduite	47.1874 —. 47.187	47.059 — 47 059	94.0783 — 94.078	94.0814 — 94.081	470.83 — 470 83	470.33 — 470.33
Poids total dans picnomètre	104gr4695	104gr331	208gr614	208gr5521	1043gr05	1043gr02
Poids de précipité sec	1gr0134	1gr0392	2gr069	2gr0688	10gr331	10gr329
Densité du précipité	2.558	2.558	2.558	2.558	2.558	2.558
Poids de filtrat	103gr4561	103gr2918	206gr545	206gr4833	1032gr719	1032gr691
Volume du filtrat	99cc604	99cc594	199cc192	199cc192	995cc962	995cc963
Densité du mélange	1.044695	1.04331	1.043070	1 0427605	1.043050	1.04302
Densité du filtrat { calculée	1 038674	1.037128	1 036914	1.036604	1.036906	1.036876
Densité du filtrat { trouvée	1.035710	1.035412	1.035572	1.035686	1.035317	1.035546
Polarisation du filtrat	60.15	60.25	60.45	60.45	60.25	60.22
Sucre °/₀ c. c. de filtrat	15.667	15.693	15.745	15.745	15.693	15 686
Sucre °/₀ c. c. jus (non corrigé)	15.667	15.693	15.745	15.745	15.693	15.686
Sucre °/₀ c. c. jus (corrigé)	15.605	15.607	15.681	15.681	15.629	15.622
Valeur du coefficient { y calculé	1.653	1.653	1.653	1.653	1.653	1.653
Valeur du coefficient { k trouvé	1.127	1.315	1.315	1.462	1.335	1.381
Différence (y–k)	0.526	0.338	0.274	0.191	0.318	0.272

Digitized by Google

Ce qui frappe surtout lorsqu'on examine les chiffres consignés dans les tableaux précédents, c'est la différence existant entre la valeur du coefficient calculé et celle du coefficient déterminé par l'expérience directe. Toujours la valeur du coefficient trouvé est plus faible que l'autre. Il paraît dès lors impossible d'admettre que le précipité naissant, qui se forme lors du traitement des jus de betteraves par le sous-acétate de plomb, ait la même composition que le précipité desséché, ou bien, ce qui revient au même, que le filtrat s'écoulant librement (le seul qui soit soumis à l'examen polarimétrique) ne représente pas du tout la composition de l'eau mère entourant le précipité au moment de sa formation au sein du liquide.

Nous avons transcrit dans le petit tableau suivant la grandeur des variations de la valeur des coefficients calculés et trouvés en fonction de la densité des précipités :

Jus de presse.

Densité du précipité.	Coefficient calculé y.	Coefficient trouvé k.	Différence $y-k$.
2.21	1.829	1.445	0.384
2.55	1.653	1.333	0.320
2.74	1.584	1.364	0.220

On voit donc que la différence entre la valeur des coefficients calculés et trouvés est d'autant plus forte que le précipité est moins dense, ce qui tend à prouver que l'absorption des corps dissous par le précipité naissant est inversement proportionnelle à l'augmentation de densité du précipité formé. Nous verrons dans la suite que cette proportionnalité se confirme, soit qu'il s'agisse de jus de diffusion, de jus de râperies ou de jus artificiel.

Nous nous sommes également demandé quelle correction il y aurait à faire pour annihiler l'influence du volume du précipité plombique, si l'on admettait (ce qui d'ailleurs n'arrive pas) que le précipité naissant présente la même composition que le précipité lavé à fond et desséché.

Digitized by Google

Pour cela, nous nous sommes basés sur les résultats consignés dans le tableau III. Les essais que nous avons faits ont été exposés en détail dans ce tableau :

Différence entre sucre non corrigé et sucre corrigé °/₀ c. c. de jus :

1er essai.	0.062	soit 0.39 °/₀	du sucre.
2e —	0.086	— 0.55	—
3e —	0.064	— 0.40	—
4e —	0.064	— 0.40	—
5e —	0.064	— 0.41	—
6e —	0.064	— 0.41	—
soit en moyenne une erreur de	0.067	soit 0.42 °/₀	du sucre.

La grandeur de l'erreur commise est identique à celle constatée par M. Pellet (1), en employant une méthode cependant toute différente de celle que nous avons employée nous-mêmes. Ce chimiste a trouvé, en effet, que pour un jus à 13 °/₀ de sucre et d'une pureté de 85 à 88, l'influence du volume de précipité plombique se traduisait par une augmentation de sucre de 0cc071 °/₀ de jus, soit de 0.54 °/₀ de sucre.

Nos recherches personnelles nous ont conduits à la valeur 0.067, soit 0.42 °/₀ de sucre.

Mais, comme M. Pellet le faisait remarquer avec infiniment de raison : « ... si le précipité plombique exerce une action bien nettement établie et variant de 0.07 à 0.10 environ pour des jus ordinaires à 85-88° de pureté, la polarisation directe sur le liquide est réduite, par la présence de l'alcalinité, d'une quantité variant de 0.04 à 0.07, que l'on constate en polarisant la liqueur acidifiée par l'acide acétique. Par conséquent, en pratique, si, d'un côté, le précipité plombique augmente la polarisation, la polarisation directe étant trop faible, il y a une certaine compensation. »

Et il importe de noter qu'en s'exprimant ainsi, M. Pellet n'envisageait pas le cas où le précipité naissant est doué d'un pouvoir absorbant vis-à-vis du corps dissous. Il considérait, en somme, le précipité naissant comme ayant une composition identique à celle du précipité desséché.

---

(1) Pellet, *Les pertes indéterminées à la diffusion et en cours de fabrication.* (Bulletin trimestriel du Syndicat des fabricants de sucre de France, 1905.)

Digitized by Google

II. — Jus de diffusion.

Les développements que nous avons donnés à la question des jus de presse nous permettent d'être beaucoup plus brefs en ce qui concerne la question de la formation de précipités plombiques au sein des jus de diffusion. Nous dirons seulement que, d'une façon générale, les essais faits sur les jus de diffusion confirment entièrement ceux exécutés sur les jus de presse quant à la question de l'absorption d'une certaine quantité de corps dissous par le précipité naissant, ce qui entraîne encore une fois des différences assez sensibles entre la valeur des coefficients calculés et celle des coefficients trouvés. Les différences sont cependant ici un peu moins marquées, à cause de la densité plus forte des précipités formés, ce qui entraîne une diminution dans le pouvoir absorbant de ces précipités.

Nous avons réuni en un tableau unique les essais que nous avons faits sur le jus de diffusion pendant la fabrication dernière. (Voir pages suivantes) :

Nous avons exécuté, sur des jus de diffusion, 18 essais, que nous ne transcrirons pas intégralement afin de ne pas grossir inutilement le présent mémoire. Nous dirons seulement que la moyenne de ces 18 essais nous a donné :

Densité du précipité plombique sec.		3 51
Valeur des coefficients	y calculé	1.404
	k trouvé	1.212
Différence $y - k$		0.192

La moyenne des 19 essais avec jus de presse avait donné une différence y - k égale à 0.282 pour un précipité de densité 2.55.

Quant à l'erreur que l'on commet en ne tenant pas compte de l'influence du volume de précipité, elle se réduit ici à bien peu de chose. Elle est seulement de 0.024 °/₀ d'un jus renfermant 13.13 de sucre, soit 0.18 °/₀ du sucre seulement. Encore devons-nous faire observer que les polarisations ont été faites sur les filtrats tels quels, sans acidification préalable par l'acide acétique.

III. — Jus de raperies.

Nous serons également assez brefs en ce qui concerne les essais faits avec jus de râperies. On sait qu'on désigne sous ce nom les jus de diffusion additionnés d'une quantité déterminée de lait de chaux en vue

Digitized by Google

Récapitulation des essais

	6 DÉCEMBRE.		9 DÉCEMBRE.	
	Jus de diffusion :		*Jus de diffusion :*	
	Densité 1.06045		Densité 1.057322	
	Sucre °/₀ c. c. . . 13.835		Sucre °/₀ c. c. . . 13.01	
	Quotient salin . . 30.34		Quotient salin . . 30.04	
	Pureté réelle . . 90.27		Pureté réelle . . 89.46	
	Picnomètre de 1000.	Picnomètre de 200.	Picnomètre de 1000.	Picnomètre de 200.
Poids de jus employé . . .	529gr56	105gr893	527gr88	105gr694
Volume — . . .	499cc32	99cc847	499cc26	99cc960
Poids de sous-acétate . . .	61gr31	8gr197	30gr97	6gr295
Volume — — . . .	49cc14	6cc57	24cc82	5cc045
Poids total dans picnomètre .	1042gr45	207gr718	1034gr84	206gr975
Volume total calculé. . . .	1000.04	200.045	1000 07	199.991
Volume effectif	1000	200	1000	200
Poids précipité sec	6gr968	1gr3934	5gr471	1gr0956
Densité du précipité sec . .	3.47	3.47	3.20	3.20
Volume précipité sec . . .	2cc008	0cc401	1cc709	0cc342
Volume filtrat (différence) . .	997cc992	199cc599	998cc97	199cc80
Densité du mélange. . . .	1.042450	1.03859	1.03494	1.03487
Densité du filtrat } calculée .	1.037565	1.033695	1.031131	1.031160
Densité du filtrat } trouvée .	1.035482	1.03275	1.030424	1.030695
Valeur du coefficient } *y* calculé	1 408	1.408	1.459	1.459
Valeur du coefficient } *k* trouvé	1.000	1.193	1.238	1.312
Polarisation du filtrat . . .	26.55	—	24.95	—
Sucre °/₀ c. c. de ce filtrat . .	6.915	—	6.499	—
Sucre °/₀ c. c. jus (non corrigé)	13.831	—	12.998	—
Sucre °/₀ c. c. jus (corrigé). .	13.782	—	12.984	—
Différence . . .	0.049	—	0.014	—

Digitized by Google

faits avec jus de diffusion.

18 DÉCEMBRE.		20 DÉCEMBRE.		22 DÉCEMBRE.	
Jus de diffusion :		*Jus de diffusion :*		*Jus de diffusion :*	
Densité	1.055618	Densité	1.056819	Densité	1.058472
Sucre °/₀ c. c. . .	12.645	Sucre °/₀ c. c. . .	12.84	Sucre °/₀ c. c. . .	13.34
Quotient salin . .	28.22	Quotient salin . .	29.47	Quotient salin . .	29.97
Pureté réelle .	88.98	Pureté réelle . .	90.38	Pureté réelle . . .	90.56
Pienomètre de 1000.	Pienomètre de 200.	Pienomètre de 1000.	Pienomètre de 200.	Pienomètre de 1000.	Pienomètre de 200.
527gr01	105gr422	526gr85	105gr42	528gr18	105gr6107
499cc24	99cc86	499cc00	99cc82	499cc00	99cc77
27gr86	5gr7278	28gr70	5gr7935	29gr89	5gr9675
22cc37	4cc59	23cc04	4cc65	23cc93	4cc77
1033gr51	206gr6586	1033gr76	206gr779	1035gr25	207gr1598
1000.25	199.96	1000.25	200.03	1000.11	200.12
1000	200	1000	200	1000	200
5gr552	1gr0918	5gr625	1gr097	5gr668	1gr1178
3.08	3.08	3.62	3.62	3.68	3.68
1cc802	0cc354	1cc553	0cc303	1cc540	0cc303
998cc198	199cc646	998cc447	199cc697	999cc11	199cc95
1.033510	1.033293	1.033760	1.033895	1.03525	1.035799
1.029723	1.029656	1.029734	1.029970	1.03117	1.031773
1.029214	1.028804	1.029212	1.029365	1.030497	1.030431
1.486	1.486	1.386	1.386	1.377	1.377
1.292	1.216	1.236	1.211	1.192	1.041
24.30	—	24.65	—	25.60	—
6.329	—	6.421	—	6.668	—
12.658	—	12.842	—	13.336	—
12.635	—	12.822	—	13 324	—
0.023	—	0.020	—	0.012	—

Digitized by Google

Jus de râperies.

	Essai I. Picnomètre de 200.	Essai II. Picnomètre de 1000.	Essai II. Picnomètre de 200.
Densité du jus	1.060112	1.062464	1.062464
Sucre °/₀ c. c.	12.37	12.87	12.87
Alcalinité	0.392	0.452	0.452
Poids de jus introduit	105gr5742	529gr04	106gr0355
Volume de jus introduit	99cc58	497cc93	99cc80
Poids de sous-acétate de plomb	6gr1816	31gr27	6gr2630
Volume de sous-acétate de plomb	4cc96	25cc05	5cc04
Poids d'eau	94gr4518	472gr10	94gr0498
Volume d'eau	94cc4518	472cc10	94cc0498
Poids de phénolphtaléine et d'acide acétique.	1gr1082	5gr90	1gr2849
Poids total dans le picnomètre	207gr3158	1038gr31	207gr6332
Densité du mélange	1.036579	1.038310	1.038166
Densité du filtrat	1.030801	1.033086	1.033805
Poids de précipité	1gr3526	6gr044	1gr2088
Densité du précipité	3.38	3.48	3.48
Volume de précipité desséché	0cc402	1cc736	0cc347
Poids du filtrat	205gr9632	1032gr266	206gr4244
Volume du filtrat	199cc598	998cc264	199cc653
Densité du filtrat { calculée	1.03188	1.034061	1.033919
Densité du filtrat { trouvée	1.03086	1.033086	1.033805
Valeur du coefficient { *j* calculé	1.423	1.406	1.406
Valeur du coefficient { *k* trouvé	1.170	1.156	1.385
Polarisation du filtrat (tube de 400mm)	47.48	—	49.40
Sucre °/₀ c. c. de filtrat	6.183	—	6.433
Sucre °/₀ c. c. de jus (sans correction)	12.367	—	12.867
Sucre °/₀ c. c. de jus (corrigé)	12.341	—	12.843

Digitized by Google

d'assurer leur conservation pendant leur refoulement à l'usine centrale dans les tuyaux Linard.

L'analyse de ces jus s'exécute en mesurant 50 centimètres cubes de jus dans un ballon de 100, neutralisant l'alcalinité par l'acide acétique en se servant de phénolphtaléine comme indicateur, déféquant au sous-acétate de plomb, complétant le volume, filtrant et polarisant. C'est cette méthode que nous avons suivie dans les essais renseignés dans le tableau de la page 268.

On remarquera qu'ici également — même en admettant pour le précipité naissant le même volume que pour le précipité desséché — la modification à faire pour corriger l'influence du volume de précipité plombique se réduit à bien peu de chose.

Notons aussi que les valeurs des coefficients trouvé et calculé sont différentes, ce qui confirme les résultats obtenus précédemment quand on s'est servi de jus de presse et de jus de diffusion.

Nous croyons devoir faire remarquer qu'en vue de l'exécution des essais que nous venons d'exposer, nous avons pris des soins extraordinaires en vue de chasser l'air du jus ayant servi aux expériences. Dans la pratique courante, on peut dire qu'il n'en est certainement pas ainsi et que — l'air du jus étant fort difficile à expulser complètement — l'on est exposé, presque toujours, à mesurer un volume de jus incomplètement désaéré, ce qui fausse le volume introduit dans le ballon. Ce volume n'est jamais celui qui devrait y être introduit, quelques soins que l'on ait pris de vérifier les pipettes; il est plus petit : c'est là une cause d'erreur qui vient presque toujours annihiler l'influence du volume de précipité plombique.

Voici un exemple qui montrera l'exactitude de ce que nous avançons. Nous avons mesuré, comme on le fait pour les jus de râperies, 50 centimètres cubes de jus dans un ballon de 100.

La pipette que nous avons employée avait été calibrée avec le plus grand soin. Nous nous sommes placés dans les conditions habituelles de la pratique courante. Après avoir traité ce jus comme nous l'avons indiqué plus haut, nous l'avons polarisé. Il a donné :

Polarisation (tube de 400 mm)	47.48
Sucre °/o c. c. de jus	12.37 (non corrigé).

Il s'agit maintenant de tenir compte de l'influence du volume de précipité plombique. En supposant que le précipité naissant ait la même composition que le précipité sec, son volume eût été de 0cc2, ce qui réduit le volume de filtrat à 99cc80. Soit sucre °/o de jus (corrigé) : 12.34.

Digitized by Google

Mais en opérant comme nous l'avons fait, c'est-à-dire en mesurant 50 c. c. de jus avec une pipette et les introduisant dans un ballon de 100, nous n'avons introduit, ainsi que nous nous en sommes assurés, que 49cc725 au lieu de 50. Il s'ensuit que le chiffre de 12.34, renseigné comme représentant la teneur centésimale (corrigée) du jus en sucre, ne se rapporte pas à 100 c. c. de jus, comme nous l'avons admis, mais seulement à 99cc45, c'est-à-dire que la quantité de sucre effectivement contenue dans 100 c. c. de jus serait de 12.40. On voit que cette cause d'erreur, inévitable dans les conditions de la pratique courante, vient compenser, et au delà, l'erreur que l'on commettrait en ne tenant pas compte du volume de précipité plombique.

IV. — Essais synthétiques.

La difficulté de prouver l'absorption du sucre par le précipité naissant est réelle quand on se sert, pour la démontrer, de jus bruts de betteraves. Cette difficulté nous paraît cependant pouvoir être résolue en s'appuyant sur les résultats d'expériences faites avec des jus artificiels renfermant une quantité de sucre strictement déterminée à l'avance, jus dans lesquels on provoque la formation de précipités plombiques par l'addition de sous-acétate de plomb.

C'est cette démonstration que nous avons tentée en entreprenant les quelques essais que nous allons exposer.

La préparation d'un jus artificiel nécessite l'emploi de trois solutions :

1° Une solution minérale.
2° — organique.
3° — sucrée d'un titre connu.

1° La solution minérale que nous avons utilisée renferme °/₀ centimètres cubes :

Chlorure de sodium (NaCl)	0gr105
Phosphate de sodium (Na^3PO^4) . . .	0.361
Sulfate de magnésie ($MgSO^4 7H^2O$) . .	0.388
Nitrate de potasse (KNO^3)	1.006
Oxalate de potasse (C^2O^4HK)	1.276

+ quelques gouttes d'une solution de silicate de soude et de potasse
+ traces de sulfate de fer.

Digitized by Google

On a dosé sur 25 c. c. de cette solution les cendres sulfuriques. On a obtenu :

Cendres sulfuriques	0.493
Soit cendres réelles (coefficient 0.9). .	0.444

2° La solution organique a été obtenue en mélangeant une solution de pectine de poires préparées d'après les méthodes ordinaires à une solution de blanc d'œuf.

Nous avons eu soin de nous assurer qu'après défécation par le sous-acétate de plomb, cette solution n'exerçait plus aucune action sur la lumière polarisée.

3° Quant au sucre, il était ajouté aux solutions précédentes sous forme de solution aqueuse dont le titre était soigneusement déterminé préalablement.

1er Essai.

Pour la préparation de notre jus artificiel, nous avons mesuré dans un ballon de 1 litre :

255 c. c.	de solution minérale.	
200	—	organique.
498cc728	—	sucrée renfermant 28gr053 sucre °/₀ c. c.

Nous avons obtenu de la sorte un jus sucré dont la composition se rapproche assez bien de celle d'un jus naturel.

L'analyse a fourni en effet :

Densité	1.058249	
Brix	15.07	
Sucre °/₀ c. c.	13.71	(D'après la polarisation du jus déféqué.)
Cendres	0.456	
Quotient salin	30.50	
Pureté apparente	92.30	

Ce jus a servi à l'exécution de deux essais :

Le premier a été fait dans un picnomètre de 100.
Le second — — 200.

I. — *Picnomètre de 100 :* On a introduit 49cc786 de jus artificiel. Ce jus renfermant 13gr991 de sucre °/₀ c. c., on a donc introduit, avec les 49cc786 de solution, 6gr965 de sucre.

Digitized by Google

	PICNOMÈTRE DE 100.	PICNOMÈTRE DE 200.
Jus introduit	52gr6868 soit 99cc863	105gr680 soit 99cc863
Sous-acétate de plomb	2gr211 — 1cc771	4gr6418 — 3cc718
Eau	48gr470 — 48cc470	96gr4397 — 96cc4397
Poids de mélange	103gr3678	206gr7615
Volume calculé (somme du volume des composants).	100cc027	200cc021
Volume effectif	100	200
Densité du mélange	1.033678	1.033807
Densité du filtrat	1.029722	1.029663
Polarisation du filtrat (tube de 400mm).	53.35	53.50

Si le sucre se répartissait uniformément dans les 100 centimètres cubes de mélange, ou en d'autres termes si l'influence du volume de précipité plombique est nulle, c'est donc 6gr965 que l'on doit retrouver dans le volume total de mélange.

Or, l'examen polarimétrique du filtrat a conduit à la valeur 53.35 (tube de 400 millimètres),

soit sucre °/₀ c. c. de mélange . . . 6.948
au lieu de 6.965

c'est-à-dire que, par l'observation directe, on trouve, même en ne tenant pas compte de l'influence du volume du précipité plombique, un chiffre *plus faible* que celui qui représente la valeur de la teneur réelle du jus en sucre.

Nous avons, en effet :

Sucre réellement contenu dans 100 c. c. de jus artificiel . 13.99
Sucre déterminé d'après la polarisation du filtrat sans correction par le volume du précipité 13.93

Différence. . . —0.06

II. — *Picnomètre de 200 :* Le résultat obtenu par l'essai au picnomètre de 200 confirme le précédent.

Digitized by Google

On a, en effet :

Sucre introduit avec la solution artificielle.	13.971
Le filtrat polarisait 53.50, soit sucre °/₀ c. c. filtrat = 6.967 et sucre °/₀ c. c. de jus	13.935
Différence. . .	-0.036

2e *Essai.*

Préparation de la solution artificielle :

550 c. c. solution minérale.

997cc061 solution sucrée (à 27gr907 sucre °/₀ c. c).

400 c. c. solution organique.

+ quantité suffisante d'eau pour faire 2 litres.

Cette solution renferme donc effectivement 13.954 de sucre °/₀ centimètres cubes.

Nous avons fait avec cette solution 7 essais :

3 dans des ballons de 100 en mesurant 50 c. c. jus + 2 c. c. sous-acétate de plomb + H^2O jusque 100.

2 dans des ballons de 200 en mesurant 100 c. c. jus + 4 c. c. sous-acétate de plomb + H^2O jusque 200.

2 dans des ballons de 1000 en mesurant 500 c. c. jus + 20 c. c. sous-acétate de plomb + H^2O jusque 1000.

RÉSULTATS :

	BALLON DE 100.			BALLON DE 200.		BALLON DE 1000.	
	1	2	3	1	2	1	2
Polarisation (tube 400 mm). .	53.8	53.3	53.3	53.45	53.35	53.35	53.37
Sucre °/₀ c. c. de jus . . .	13.88	13.88	13.88	13.92	13.89	13.89	13.90

Moyenne des 7 essais.	13.891
Au lieu de	13.954 (sucre réellement contenu dans 100 c. c. de solution.)
Différence.	-0.063

Digitized by Google

5e *Essai.*

Une nouvelle solution artificielle, préparée suivant les indications précédentes et soumise à l'analyse, a donné :

Densité	1.058466
Brix	15.13
Sucre °/o c. c.	13.87
Cendres	0.509
Quotient salin	27.25
Pureté apparente	91.66

Ce jus renfermait effectivement 13.38 de sucre °/o centimètres cubes.

Nous avons de nouveau provoqué dans ce jus la formation de précipités plombiques et nous avons calculé la valeur des coefficients *y* et *k* par les mêmes méthodes que nous avons employées précédemment quand il s'est agi des jus naturels (de presse, de diffusion et de râperies).

On remarquera qu'ici l'absorption est réduite au minimum ; les différences entre les valeurs de *y* et de *k* sont faibles. Cela provient de ce que le précipité obtenu est beaucoup plus dense que celui obtenu avec les jus naturels. Nous n'avons jamais pu, en effet, par ce moyen obtenir des précipités dont la densité fût inférieure à 4.50. Il s'ensuit que pour le même poids de précipité, le volume est considérablement réduit, d'où résulte une diminution dans l'absorption du corps dissous par le précipité naissant. Nous pensons cependant que les résultats, même dans ce cas, sont suffisamment marqués pour que l'on puisse conclure qu'il n'y a pas lieu de tenir compte de l'influence du volume de précipité plombique.

a) *Essais au picnomètre de 100* : 2 essais :

Densité du précipité sec		4.59
Poids de précipité °/o c. c. de jus artificiel		1gr092
Valeur des coefficients	*y* calculé	1.290
	k trouvé	1.265
	Différence	0.025
Sucre °/o c. c. d'après la polarisation des filtrats.		13.852
		13.878
	Moyenne	13.865
Sucre réellement contenu dans 100 c. c.		13.88
	Différence	-0.015

Digitized by Google

Essais au picnomètre de 200 :

Poids de précipité °/₀ c. c. jus artificiel		1gr155
Valeur des coefficients	*y* calculé . . .	1.290
	k trouvé . . .	1.238
	Différence. . .	0.052
Sucre °/₀ c.c. jus d'après la polarisation des filtrats.		13.883
		13.900
	Moyenne. . .	13.891
Sucre réellement contenu dans 100 c. c. .		13.88
	Différence. . +	0.011

Essais au picnomètre de 1000 :

Poids de précipité °/₀ c. c. de jus.		1gr085
Valeur des coefficients	*y* calculé . . .	1.290
	k trouvé . . .	1.161
	Différence. . —	0.129
Sucre °/₀ c. c. d'après la polarisation des filtrats.		13.870
		13.882
	Moyenne. . .	13.876
Sucre réellement contenu dans 100 c. c. .		13.88
	Différence. . —	0.004

La moyenne des six essais donne :

Valeur des coefficients	*y* calculé . . .	1.290
	k trouvé . . .	1.221
Sucre °/₀ c. c. jus sans correction pour le précipité		13.877
Sucre réellement contenu dans 100 c. c. .		13.88

L'identité entre les valeurs trouvées et calculée est parfaite. Et les résultats de cet essai confirment ceux des précédents. On remarquera combien est faible la différence entre les coefficients trouvés et calculés. Cela provient de la forte densité du précipité formé, l'absorption étant réduite au minimum.

Digitized by Google

Récapitulation.

Avant de conclure, nous rappellerons que notre but, en entreprenant ce travail que nous publions aujourd'hui, était de nous assurer s'il était possible de calculer le poids et le volume des précipités plombiques qui se forment lors du traitement des jus de sucrerie par le sous-acétate de plomb avec autant d'exactitude que nous avons déterminé le poids et le volume de précipités nettement définis.

Ainsi que nous venons de le montrer, la chose est impossible parce que la densité du filtrat s'écoulant librement est faussée par suite d'une absorption de corps dissous par le précipité naissant. La grandeur de cette absorption semble varier en raison inverse de la densité du précipité, c'est-à-dire que pour un même poids de précipité, l'absorption serait d'autant plus forte que le précipité est moins dense.

Afin de donner une idée des différences du pouvoir absorbant des précipités en fonction de leur densité, nous avons transcrit dans le tableau suivant, en regard de la valeur des densités des précipités, la différence entre les valeurs des coefficients calculés et trouvés, ce qui donne la mesure de l'absorption :

Nature des jus.	Densité du précipité.	y calculé.	k trouvé.	Différence $y-k$.	Observations.
Jus de presse . . .	2.55	1.664	1.382	0.282	Moyenne de 19 essais.
Jus de râperies . .	3.39	1.422	1.219	0.203	6 —
Jus de diffusion . .	3.51	1.404	1.212	0.192	18 —
Jus artificiel . . .	4.56	1.290	1.221	0.069	6 —

Ce petit tableau est bien instructif, en ce sens qu'il montre clairement l'influence de la densité du précipité sur l'absorption de corps dissous par le précipité naissant; absorption maxima avec les jus de presse dont la densité du précipité est très faible, minima avec le jus artificiel, au sein duquel on provoque la formation d'un précipité beaucoup plus dense. C'est là une constatation qui *a priori* paraît évidente : il est certain que, pour une même masse de précipité, l'accroissement de sa densité ne peut que provoquer une diminution de sa surface et comme corollaire une concentration de corps dissous à la surface de ces précipités, de moins en moins différente de celle de la solution.

Digitized by Google

Malgré cela, nous avons vu que, même dans le cas du jus artificiel, au sein duquel cependant on provoque la formation d'un précipité relativement dense, l'influence du volume de précipité plombique était absolument nulle. Quelquefois même l'examen polarimétrique du filtrat a accusé une quantité de sucre inférieure à celle qui avait été introduite, ce qui prouve que, même dans ce cas, les phénomènes d'absorption ne sont pas encore réduits à zéro et, dès lors, la conclusion qui se dégage de ces faits est précisément celle que MM. Pellet, Biart et Raffy ont formulée il y a près d'un quart de siècle, à savoir que *le précipité plombique formé au sein d'une liqueur sucrée entraîne une certaine quantité de sucre qui compense en général l'influence du volume occupé par le précipité lui-même* (1).

Et voilà pourquoi nous croyons pouvoir conclure que, pratiquement, l'influence du volume de précipité plombique est nulle. Il est même des cas — nous l'avons dit dans ce qui précède — où la correction, si l'on en faisait une, devrait plutôt être additive que soustractive.

Sur quelques phénomènes de coagulation produits par les borates (agglutination de la levure) (2e mémoire),

par H. VAN LAER.

Rapidité de la décoagulation chez certaines levures.

Dans une communication antérieure, j'ai montré que de la levure vivante agglutinée par le borax se décoagule plus ou moins rapidement.

Avec *certaines levures*, ce phénomène de décoagulation est tellement rapide, qu'il rend la détermination de la dose critique de coagulation particulièrement pénible; c'est-à-dire au point que lorsqu'on fait tomber *goutte à goutte* la solution boriquée dans deux volumes différents d'une même dilution, on n'obtient plus la proportionnalité entre la dose critique et le volume de dilution.

La dose critique croît alors plus vite que ne l'exige la proportionnalité, parce que, à écoulement égal, le temps exigé pour arriver à la coagulation

(1) *Bulletin de l'Association des chimistes de sucrerie et de distillerie de France et des Colonies*, n° 7, 1883.

Digitized by Google

augmente lorsque le volume de dilution augmente, et que les cellules annihilent pendant la durée de l'expérience l'effet d'une certaine quantité de borax.

Exemple : Levure de boulangerie (dilution de 250 grammes de levure et 500 c. c. eau). Solution de borax $^1/_{30}$ $Na_2B_4O_7$ $^0/_{00}$.

Dose critique pour	10 c. c.	0.7 (1)
—	25 c. c.	3.9 à 4 (1)

Si au lieu d'opérer sur de la levure vivante, on utilise de la levure tuée, soit par l'alcool, soit par la chaleur, la proportionnalité réapparaît.

Exemples : I. Dilution de levure de boulangerie tuée par l'alcool absolu.

Dose critique pour	10 c. c.	3.1 (1)
—	25 c. c.	7.9 (1)

II. Dilution aqueuse (250 : 500) stérilisée par la chaleur.

Dose critique pour	10 c. c.	3.5 (2)
—	25 c. c.	8.5 (2)

Pour éviter l'influence perturbatrice résultant du mouvement réactionnel opposé par les cellules vivantes à leur agglutination par le borax, j'ai opéré, dans les recherches qui vont suivre, sur des levures tuées par la chaleur. La dilution 250 : 500, répartie en un certain nombre de ballons fermés par un tampon d'ouate et un capuchon en papier, était stérilisée à l'étuve à vapeur.

Au moment de s'en servir, on la rendait aussi homogène que possible par agitation, puis on la répartissait par portions de 10 c. c. entre une série de vases à précipité.

Coagulation de la levure tuée.

La dilution 250 : 500 de levure tuée est plus fluide que la même dilution de levure vivante. Si on en introduit 10 c. c. dans un vase cylindrique et si on y laisse tomber goutte à goutte la solution bora-

(1) Ces chiffres ont été déterminés par le procédé décrit dans mon premier mémoire.

(2) Ces chiffres ont été déterminés par le procédé décrit au paragraphe suivant.

Digitized by Google

cique en agitant continuellement, la dilution reste homogène jusqu'à ce qu'elle ait reçu une certaine dose de borax, pour laquelle elle manifeste une cassure résultant de la flocculence des cadavres cellulaires.

La quantité de borax employée pour produire cette *flocculence* est toujours beaucoup plus élevée que celle qui provoque la prise en masse dans un tube à essai contenant 10 c. c. de la même dilution de cellules vivantes.

Exemple :

Nombre de c. c. de la solution de borax $^1/_{30}$ $Na_2B_4O_7$	qui provoque la prise en masse de 10 c. c. de dilution de cellules vivantes . . .	1
	qui produit la flocculence dans 10 c. c. de la même dilution de cellules mortes . .	5.4

En ajoutant ensuite à la dilution de levure morte un volume de solution boracique supérieur à celui que produit la flocculence (dose critique), les grumeaux sont d'autant plus gros, se déposent d'autant plus vite que la quantité de borax utilisée est plus forte.

Il se forme ainsi au fond du vase un caillot plus ou moins compact, suivant la dose de borax employée, surmonté d'une couche liquide. Celle-ci ne fait pas corps avec le caillot, comme dans le cas de la levure vivante, précisément parce que la dilution des cadavres est plus fluide et parce qu'elle exige pour flocculer l'emploi d'une plus grande quantité de liquide.

Expérience. — La dilution de levure de boulangerie tuée est répartie par volumes de 10 c. c. entre une série des tubes à essai.

Un tube est conservé comme témoin.

Les autres reçoivent 5.5, 6, 7, 8, 9, 10 c. c. de la solution de $Na_2B_4O_7$.

Le contenu du tube 5.5 n'accuse rien; celui du tube 6 présente la cassure; celui des autres est caillé.

Après vingt-quatre heures de repos, toutes les levures sont tassées au fond des tubes. On les retourne alors sur des vases à précipité. Le dépôt du tube témoin s'écoule immédiatement; celui des autres glisse le long de la paroi des vases avec une lenteur d'autant plus grande que la dose de borax est plus forte. Au bout de cinq heures de renversement, tous les tubes renferment encore de la levure en quantité croissante du tube 5.5 au tube 10. S'il faut donc une quantité minima de borax pour que la flocculence se manifeste, un excès de réactif donne des caillots plus compacts, plus difficiles à défaire dans le liquide au sein duquel ils se sont formés. Il n'est plus possible d'obtenir, par

Digitized by Google

agitation, une suspension fine telle que nous la présente la dilution primitive, aussi longtemps qu'on ne met pas les caillots en présence d'une nouvelle quantité d'eau.

Augmentation de la dose critique de coagulation dans la levure tuée, conservée aseptiquement.

Une levure de boulangerie tuée, dont la dose critique de coagulation était en mars 1905 de 5.4, ne coagulait plus en juin 1906 avec 30 c. c. de la solution boracique. (La levure avait été conservée aseptiquement, à la température ordinaire, pendant ce temps dans *plusieurs flacons*. Le contenu de tous les vases était absolument stérile.)

C'est que les matières organiques humides continuent, même à l'abri de toute intervention microbienne, à subir des altérations lentes qui échappent souvent à nos moyens d'investigation, mais qui, dans le cas actuel, se laissent facilement déceler, grâce à notre réactif boracique.

J'ai montré, dans mon premier mémoire, l'influence défavorable exercée par les acides sur la coagulation de la levure vivante.

Le même effet s'observe vis-à-vis de la levure morte ; des acides forts très ionisés, tels que *HCl* et H_2SO_4, ne se distinguent pas à ce point de vue, d'acides beaucoup plus faibles, comme l'acide acétique.

Il est donc vraisemblable que l'accroissement de la dose critique de coagulation chez la levure tuée par la chaleur et surtout chez la levure conservée, provient d'une formation au détriment des matériaux cellulaires de paralysants acides.

Une partie importante de ceux-ci se trouvent dans le liquide qui baigne les cadavres cellulaires.

Expérience : 25 c. c. d'une dilution de levure de boulangerie, dont la dose critique pour 10 c. c. était 6.9, ont été jetés sur un filtre placé sur une éprouvette graduée.

Après écoulement du liquide, et pour ne pas changer sensiblement les distances intercellulaires, les cellules restées sur le filtre ont été délayées dans une quantité d'eau distillée égale au volume de liquide récolté dans l'éprouvette. La dose critique déterminée sur 10 c. c. de la même dilution est tombée à *1.4*.

Influence de la soude sur la coagulation de la levure.

Malgré le peu d'influence exercée par la soude sur la dose critique de coagulation de la levure vivante, cette observation ne permet pas de

Digitized by Google

préjuger de ce que devra nous montrer à ce point de vue la levure morte.

On conçoit en effet que la cellule vivante réagisse par la production d'acides contre un excès d'alcalinité. Ce procédé de défense n'existant pas chez la levure morte, on doit pouvoir neutraliser l'action paralysante des substances acides qui imprègnent les cadavres cellulaires et, comme conséquence, diminuer la dose critique de coagulation. C'est ce que l'expérience vérifie.

Le tableau suivant donne les doses critiques pour 10 c. c. d'une dilution de levure de boulangerie tuée, additionnée de quantités croissantes de soude.

Quantités de soude ajoutées c. c. de NaOH $\frac{N}{10}$.	Doses critiques de coagulation c. c. de $^1/_{30}$ $Na^2H^4O^7$.
0	5.7
0.6	4.5
1.3	4.2
2	3.6
2.6	2.4
4.02	2
5.3	1.5
6.7	1
8	0.6
9.3	0.4
10	0.4
11	0.4

On voit que la puissance d'action du borax vis-à-vis de la levure morte augmente avec l'alcalinité du milieu.

Nous savons déjà qu'avec l'acide borique seul la levure ne se coagule pas; il est néanmoins intéressant de rechercher si la coalescence ne se manifeste pas avec une dose d'acide borique inférieure à celle qui correspond à la dose critique.

La solution $^1/_{30}$ de $Na_2B_4O_7$, supposée complètement hydrolysée en NaOH et H_3BO_3, équivaut à $2^{gr}68$ de NaOH et $8^{gr}312$ de H_3BO_3 par litre.

Si nous préparons une solution de NaOH à $5^{gr}36$ et une de H_3BO_3 à $16^{gr}614$ par litre, chaque centimètre cube de ces liqueurs équivaudra, au point de vue de la teneur en NaOH ou en H_3BO_3, à 2 c. c. de la solution $^1/_{30}$ $Na_2B_4O_7$, tandis que leur mélange à volumes égaux sera

Digitized by Google

équivalent au point de vue de la teneur en NaOH et en H_3BO_3, à notre liqueur type.

Déterminons les volumes de la solution H_3BO_3 (16.614 °/₀₀) nécessaires pour produire la flocculence dans 10 c. c. de la dilution de levures tuées, additionnées de quantités croissantes de la solution de NaOH (5.36 °/₀₀).

A = nombre de c. c. de NaOH ajoutés (NaOH à 5.36 °/₀₀).

B = doses critiques de coagulation en c. c. de la solution de H^3BO^3 à 16.614 °/₀₀.

Levures de boulangerie tuées.						Levure de Liége tuée.	
1er essai. 5.7		2e essai. 5.4		3e essai. 6.7		4e essai. 6	
A	B	A	B	A	B	A	B
0	∞	2	∞	2.5	∞	2	∞
0.5	∞	2.1	∞	2.8	∞	2.5	3.5
1	∞	2.25	4.6	3	3.2	3	2.4
2	∞	2.5	3.3	3.25	2.3	3.5	1.1
2.5	3.8	2.7	2	3.4	2.6	4	1
2.8	2.7	3	1.45	3.8	1.6	5	0.6
3	2.3	4	0.6	4	1.3	6	0.6
4	0.7	5	0.3	4.5	1	—	—
5	0.4	6	0.2	5	0.45	—	—
6	0.4	7	0.2	6	0.45	—	—
7	0.4	—	—	—	—	—	—
8	0.4	—	—	—	—	—	—

J'ai placé en tête de chaque colonne la dose critique de coagulation avec la solution de borax à $^1/_{30}$ $Na_2B_4O_7$ °/₀₀.

Le signe ∞ indique qu'aucune cassure n'apparaît, même par l'emploi de 25 c. c. de la solution d'acide borique.

On voit que, pour toute une zone située en deçà d'une certaine dose de soude, il n'y a pas de coagulation, quelle que soit la quantité d'acide borique employée.

Digitized by Google

Dans une autre zone, il y a cassure, et la quantité d'acide borique nécessaire pour la produire diminue au fur et à mesure que l'acidité de la dilution décroît. Enfin, dans une dernière zone, la courbe représentant le phénomène se confond avec une parallèle à l'axe des x, si l'on suppose les quantités de soude portées en abscisses; dans cette zone, une addition d'acide borique plus forte que la dose critique rend les caillots plus gros, plus compacts, se déposant plus vite. Dans la seconde région, le liquide qui surmonte le caillot renferme encore des cellules en suspension et d'autant plus que la liqueur est moins alcaline; un excès d'acide borique ne rend pas la séparation plus parfaite.

J'ai souligné dans le tableau précédent les doses de soude équivalentes à celles qui provoquent la cassure avec la solution de borax.

On remarque que lorsqu'on utilise des quantités de soude plus faibles, le phénomène se manifeste encore, mais il exige plus d'acide borique.

Pour une quantité déterminée de soude, dans la région où le phénomène débute, il faut toujours employer une quantité fixe d'acide borique.

Il résulte de là que si on additionne 10 c. c. de la dilution de l'une des quantités d'acide borique mentionnées dans la seconde zone et que si on y fait tomber goutte à goutte de la soude, la cassure apparaîtra lorsque la dose d'alcali introduite dans le mélange atteindra celle qui correspond à la cassure. Si la proportion d'acide borique est celle qui correspond à la troisième zone, le phénomène se manifestera lorsqu'on aura ajouté la quantité de soude la plus faible de cette région.

Enfin, si l'on utilise plus d'acide borique que ne l'indique le chiffre le plus élevé de la seconde zone, il y aura coalescence, au moment où le liquide renfermera une proportion de NaOH égale à celle avec laquelle le phénomène débute.

C'est ce que montrent les chiffres suivants, obtenus avec la dilution qui fait l'objet du premier essai de plus haut. (Comparer aux chiffres de l'essai du tableau précédent.)

Prenons actuellement une levure tuée, additionnée de la quantité de soude correspondant à la dose minima de H_3BO_3.

A ce degré d'alcalinité, toute la levure est précipitable.

Soit par exemple la levure de Liége déjà mentionnée plus haut. Des prises d'essai de 10 c. c. sont chacune additionnées de 5 c. c. de NaOH à 5.36 ‰. Chaque flacon reçoit ensuite 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.7, 1, 1.5, 2, 5 c. c. de la solution d'acide borique 16.614 ‰. Le dépôt se forme d'autant plus vite et les grumeaux sont d'autant plus gros qu'il y a plus d'acide borique.

Digitized by Google

Dans le flacon avec 5 c. c. de H_3BO_3, la levure s'est tassée en premier lieu sous forme d'une grosse plaque difficile à défaire. Elle est entièrement séparée du liquide; il en est de même dans les flacons ayant reçu 2 et 1.5 c. c. de H_3BO_3.

Les grumeaux sont encore difficiles à défaire dans les flacons à 1, 0.7, 0.5 c. c. de H_3BO_3, mais beaucoup de cellules restent en suspension et n'ont pas participé à la coalescence.

Quantités de H^3BO^3 ajoutées. c. c. de H^3BO^3 à 16.614 °/oo.		c. c. de NaOH à 5.36 °/oo nécessaires pour déterminer la coagulation.
0.4	(3e zone).	5
0.5	(2e zone).	4.4
0.7		4
2.3		3
2.8		2.8
3.8		2.8
4.5	chiffres plus élevés que le nombre le plus élevé (3.8) de la 2e zone.	2.8
5		2.8
6.2		2.8
7		2.8
8		2.8
15		2.8

Par l'agitation, les flacons qui ont reçu 0.4, 0.3, 0.2, 0.1 d'acide borique prennent un aspect argileux qui n'est pas différent de celui du contenu du flacon témoin.

Il y a cependant eu une action de l'acide borique sur les cellules, car le dépôt s'écoule plus lentement lorsque l'on renverse le récipient. Très rapide dans le flacon témoin, cet écoulement dure d'autant plus longtemps qu'il y a eu plus d'acide borique en présence des cellules.

Voici une autre expérience qui complète la précédente. Elle se rapporte à une levure de boulangerie qui floccule avec 6cc9 de solution de borax $^1/_{30}$ $Na_2B_4O_7$ °/oo.

Digitized by Google

Les chiffres suivants donnent quelques points de la courbe de coagulation :

Quantités de NaOH c. c. de NaOH à 5.36 °/₀₀.	Doses critiques de coagulation c. c. de H^3BO^3 à 16.614 °/₀₀.
0	∞
3	4.5
3.5	2.2
4	1.1
4.5	0.7
5	0.6
5.5	0.3
10	0.3

Trois séries de prises d'essais ont été additionnées, celles de la première série de 3 c. c. de NaOH, celles de la seconde de 5 c. c. de NaOH, celles de la troisième de 10 c. c. de NaOH.

Les flacons de la première série ont reçu respectivement 4.5, 6, 7, 8, 9, 10 c. c. de la solution d'acide borique, ceux de la deuxième 0.6, 1, 2, 3, 5, 10 c. c., ceux de la troisième 0.3, 1, 2, 3, 5, 10 c. c.

Il y a cassure dans tous les liquides de la première série, mais il reste dans chacun beaucoup de levure en suspension ; ceux de la deuxième série se comportent de même, mais il y a moins de cellules dans le liquide qui surmonte le coagulum. Dans la troisième série, la séparation est parfaite et les grumeaux sont d'autant plus compacts qu'il y a plus d'acide borique.

Insistons un instant sur la coagulation en présence d'un excès de soude.

Nous avons vu que la flocculence se manifeste dès que la quantité de H_3BO_3 ajouté atteint une certaine valeur toujours très faible.

On n'obtient pas de flocculence *visible* pour des proportions plus petites. Il y a cependant, dès que la première goutte de la solution boriquée vient au contact de la levure, une action sur les cellules.

Prenons, en effet, une levure tuée qui exige, pour flocculer en présence de 2 c. c. de NaOH normale, 1ᶜᶜ5 de la solution d'acide borique à 16.614 °/₀₀ et ajoutons à diverses prises d'essai de 10 c. c., 2 c. c. de NaOH normale et successivement deux gouttes, 1/2 c. c., 1 c. c. d'acide borique.

Il n'y a pas de cassure ; mais alors que la dilution alcaline témoin, non boriquée, s'écoule immédiatement par le renversement, les cadavres cellulaires adhèrent plus ou moins longtemps au fond des récipients dans les autres.

Avec 2 gouttes de la solution de H_3BO_3, le dépôt ne s'écoule que

Digitized by Google

lentement; avec $^1/_2$ c. c. et 1 c. c., il ne se manifeste pas encore d'écoulement après une heure de renversement.

Ce que j'ai appelé la dose critique de coagulation n'indique donc que la quantité d'acide borique pour laquelle les caillots formés sont assez gros pour devenir visibles à l'œil nu. C'est la dose de flocculence visible. Pour des proportions de réactif plus considérables, les caillots sont plus gros; ils sont trop petits pour être perceptibles à l'œil nu lorsqu'on utilise moins d'acide borique.

Actions comparées de l'ammoniaque et de la soude.

La première base, quoique beaucoup plus faible que la soude, agit comme cette dernière en abaissant la dose de « flocculence visible ». Cependant, il existe entre l'action de l'ammoniaque et celle de la soude des différences intéressantes que l'expérience suivante met en relief.

Une dilution de levure de boulangerie tuée, dont la dose de flocculence visible pour 10 c. c. correspondait à $7^{cc}5$ (1) de la solution $^1/_{30}$ $Na_2B_4O_7$, est partagée en prises d'essais égales de 10 c. c. : n°s 1, 2, 3, 4. Le n° 1 reçoit 2 c. c. d'une solution de NaOH normale; le n° 2, le même volume d'une solution de NH_3 normale; le n° 3 est additionné de 20 c c. d'une solution de NaOH décinormale, le n° 4 de 20 c. c. d'une solution de NH_3 décinormale.

La dose de flocculence visible, exprimée en centimètres cubes de la solution de H_3BO_3 à 16.614 °/$_{oo}$, est de $1^{cc}5$ pour les n°s 1, 2, 3. Le n° 4 ne donne lieu à aucune flocculation avec cette dose de la solution boracique.

La séparation entre le caillot et le liquide est parfaite dans les liqueurs sodiques (n°s 1 et 3); dans la liqueur ammoniacale qui a flocculé (n° 2), le liquide qui surmonte le caillot contient encore des cellules en suspension, comme dans les dilutions additionnées de proportions insuffisantes de soude. Cette différence entre l'action de l'ammoniaque et celle de la soude ne serait que de peu d'importance, si nous n'assistions à une absence complète de flocculation, lorsqu'au lieu d'employer 2 c. c. de NH_3 normale, nous utilisons 20 c. c. de solution décinormale (n° 4). La faiblesse de la base NH_4OH, relativement à la base NaOH et qu'expriment bien les coefficients d'ionisation, est ici des plus nettes. En opérant avec 20 c. c. de base décinormale au lieu de 2 c. c. de base normale, le volume total des systèmes 3 et 4 est de $31^{cc}5$ au lieu de $13^{cc}5$ (n°s 1 et 2), et le

(1) Cette dose de $Na_2B_4O_7$ n'équivaut comme alcalinité qu'à 4.5 c. c. de NaOH décinormale. Aussi le liquide qui surmonte le caillot après dépôt renferme-t-il encore beaucoup de cellules en suspension.

Digitized by Google

nombre des ions OH basiques augmente bien plus rapidement par la dilution dans le cas de la solution de soude que dans celui du milieu ammoniacal.

Nous savons qu'en l'absence d'ions basiques OH, H_3BO_3 n'agit pas; il doit donc, malgré le manque de toute flocculation, exister dans la liqueur n° 4 une action de H_3BO_3 sur les cellules. C'est ce que vérifie l'essai de renversement effectué après vingt-quatre heures, lorsque la sédimentation est parfaite dans tous les récipients. Alors que les dépôts dans les systèmes

10 c. c. de dilution + 20 c. c. eau
10 c. c. — + 20 c. c. NH_3 N/10
19 c. c. — + 20 c. c. NaOH N/10

n'adhèrent pas du tout au fond du vase et *s'écoulent immédiatement*, les caillots séparés dans les systèmes

10 c. c. de dilution + 20 c. c. NaOH N/10 + 1.5 c. c. H_3BO_3 à 16.614 °/₀₀
— — — — 4 — —

restent fixés pendant plusieurs heures au fond du récipient.

Les dépôts des mélanges

10 c. c. de dilution + 20 c. c. NH_3 N/10 + 1.5 c. c. H_3BO_3 à 16.614 °/₀₀
— — — — 4 — —

exigent plusieurs minutes pour que l'écoulement soit visible.

Les mêmes différences se manifestent lorsqu'on procède à l'essai de renversement avec les dépôts des systèmes

10 c. c. de dilution + 2 c. c. NaOH N + 2 gouttes à 4 c. c. de la solution boriquée
— — — NH_3 N — — —

La coagulation est donc plus facile en présence de soude qu'en présence d'ammoniaque, et le caillot obtenu a plus de fermeté et de consistance.

Dans le cas de l'ammoniaque, et de celui où les grumeaux sont plus fins, le caillot exige aussi, pour se décoaguler, moins d'acide.

Exemple :

10 cc de dilution + 20 cc de NH_3 N/10 + 1.5 cc de H_3BO_3 se décoagule par 1.2 cc de HCl.N
— — — — 5 — — 1.3 —
— — — NaOH N/10 + 1.5 — — 1 5 —
— — — — 5 — — 1.9 —

Digitized by Google

Conclusions.

1. Chez certaines levures, le phénomène de décoagulation est tellement rapide qu'il rend la détermination de la dose critique de coagulation exprimée en centimètres cubes d'une solution de borax contenant par litre $^1/_{30}$ de $Na_2B_4O_7$, particulièrement pénible.

2. Lorsqu'on tue une levure par la chaleur, sa dose critique de coagulation augmente; les grumeaux obtenus sont d'autant plus gros, se déposent d'autant plus vite que la quantité de réactif employé est plus forte.

3. Pendant la conservation, à l'abri de toute intervention microbienne, de la levure tuée, ses matériaux cellulaires continuent à subir des altérations lentes. Il se forme des anticoagulants acides qui élèvent considérablement la dose critique de coagulation. Ces paralysants se trouvent surtout dans le liquide qui baigne les cadavres cellulaires.

4. La puissance d'action du borax vis-à-vis de la levure morte augmente avec l'alcalinité du milieu; on peut, par l'ajoute progressive de soude, réduire considérablement la quantité d'acide borique nécessaire pour produire la flocculence. En dessous d'une certaine dose de soude, il n'y a pas de coagulation visible à l'œil nu; pour une proportion de base plus forte, la flocculence est toujours imparfaite et un excès d'acide borique ne la rend pas plus complète. Enfin, pour une alcalinité suffisante, la séparation s'effectue entièrement sous l'influence de proportions d'acide borique très faibles; en forçant alors la dose d'acide borique, on augmente la grosseur des caillots et la fermeté du dépôt. Dès que la première goutte d'acide borique vient au contact de la dilution alcaline de levure, il y a déjà une action très nette sur les cellules, bien avant que la flocculence devienne visible à l'œil nu. La dose critique de coagulation n'indique donc que la quantité d'acide borique pour laquelle les caillots formés sont assez gros pour devenir perceptibles.

5. Une base plus faible que la soude, telle que l'ammoniaque, agit de même; mais en solutions diluées, renfermant séparément des quantités équivalentes de ces deux alcalis, l'ammoniaque ne donne pas de flocculence visible, alors que l'action de la soude est très nette.

De plus, le caillot qui se forme au fond des récipients est moins ferme, moins compact avec la base faible. Sa décoagulation, sous l'influence des acides dilués, est aussi plus facile.

Digitized by Google

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE

DE BELGIQUE

Vingtième année. — N° 9. — Septembre 1906.

SECTION DE BRUXELLES.

Séance du 16 mai 1906.

Présidence de **M. Van Engelen**, président.

Présents : Mlles Van Duuren et R. Dalebroux, **MM.** Chavanne, Cosyns, Crismer, Erculisse, Fürstenhoff, Ghysen, Granzella, Ch. Masson, Van der Kelen, Pauwels, Wauters, Wolfs et Dony, secrétaire.

M. G. Cosyns fait une conférence substantielle, accompagnée de belles projections lumineuses, sur les *Éruptions volcaniques*. Cette causerie est écoutée avec beaucoup d'attention par la Section.

M. le Président remercie le conférencier.

La séance est levée.

Le Secrétaire,
O. Dony.

SECTION DE BRUXELLES.

Séance du 18 juillet 1906.

Présidence de **Mlle G. Van Duuren**, vice-présidente.

M. Tarsiensky présente, au nom de **M. Robert Goldschmidt**, qui s'excuse de ne pouvoir assister à la séance, un *Procédé de galvanisation instantanée*. Il consiste à employer, au lieu d'un volume considérable de liquide électrolytique, un pinceau imbibé de ce liquide. La brosse du pinceau est serrée dans un collet métallique fait du métal à déposer; le collet sert d'anode et est réuni au positif d'une source d'électricité à 110 volts; le négatif est mis en contact avec la surface métallique à couvrir; dans le circuit, on intercale une ou plusieurs lampes. L'intensité du courant traversant le pinceau se chiffre par milliampères; une couche mince de métal apparaît sur l'objet.

Digitized by Google

M. Tarsiensky produit ainsi devant la Section des dépôts adhérents de quelques métaux : or, argent, nickel.

M. **Dony** croit que les avantages pratiques de ce tour de main électrochimique sont plus apparents que réels.

Il présente, en effet, des inconvénients dont le plus grave est de soumettre à l'action de l'air et de l'électrolyte, pendant sa formation et surtout de suite après sa formation, la couche métallique, circonstance que le galvanoplaste évite avec soin.

L'adhérence momentanée de dépôts aussi minces que ceux qui ont été produits devant la Section ne suffit pas à garantir la qualité de dépôts plus épais. En outre, au bout du pinceau il y a l'opérateur, qui représente une main-d'œuvre; et le galvaniseur ne cherche pas à en augmenter les frais. L'application pratique de ce mode de galvanisation est donc forcément limitée. Il paraît, au contraire, susceptible d'application élégante dans les démonstrations de cours.

M. **Wiskemann** indique que le moyen préconisé peut servir dans des cas isolés, par exemple à l'amorçage d'un dépôt sur soudure attaquable.

D'après M. **Puttemans**, il rendra service dans la décoration.

M. **Tarsiensky** fait observer que, dans l'esprit de M. Goldschmidt, ce procédé n'a pas la prétention de se substituer dans tous les cas à la pratique courante; il convient bien, par exemple, pour le recouvrage à la main de petits objets.

M. **Granzella** expose une théorie mathématique du phénomène de *Distribution inégale de carbone dans la fonte*, en tenant compte principalement de la vitesse de refroidissement du métal.

D'après M. **Lucion**, M. Granzella a négligé à tort d'étayer ses formules de résultats expérimentaux précis; il en résulte que son exposé sort du cadre des travaux dont la Section peut légitimement se réserver l'étude.

Le Secrétaire,
O. Dony.

SECTION DE CHARLEROI.

Séance du 21 juillet 1906.

Présidence de M. **Hanappe**, président.

Présents : MM. Dardenne, Lecocq, Lejeune et Vandervoort, secrétaire.

M. Clausset s'excuse de ne pouvoir assister à la réunion.

Après lecture du procès-verbal de la dernière séance, M. **Lecocq**

Digitized by Google

fait remarquer une erreur au compte rendu de sa communication sur un nouveau désinfectant; il s'agit, dit-il, du carbonate et non de l'aluminate de baryte. Cette erreur ayant déjà figuré au *Bulletin*, M. Lecocq demande de la faire rectifier.

M. **Lecocq**, dans une causerie très écoutée, et dont nous espérons voir reproduire un résumé par le *Bulletin*, nous entretient de façon détaillée de la *Fabrication de l'acide nitrique au moyen de l'azote atmosphérique*.

Après quelques échanges de vues à ce sujet, M. **le Président** remercie M. Lecocq, puis, l'ordre du jour étant épuisé, lève la séance à 8 heures 45 minutes.

Le Secrétaire,
H. VANDERVOORT.

SECTION DE GAND.

Séance du 15 décembre 1905.

Présidence de M. **Nyssens**, président.

Présents : MM. Adan, Daels, Delecœuillerie, De Smet, Gilson, Kickx, Leperre, Morimont, Nyssens, Vandevelde, Van Hove, Zeneberght et Poppe, secrétaire.

Le procès-verbal de la séance du 17 novembre est approuvé.

M. **le Président** annonce à l'assemblée la nomination de notre confrère M. **Quévrin**, comme chef de section à l'Usine à gaz de Gand.

Comme introduction à la discussion générale sur l'*Analyse des eaux alimentaires*, lecture est donnée d'une polémique récente de certains journaux locaux, se rapportant à ce sujet.

On discute successivement les richesses maxima d'ammoniaque, nitrites, nitrates, chlorures, sulfates, matières organiques qu'on pourrait tolérer dans une eau de la région, ainsi que les duretés et résidus fixes les plus élevés qu'une eau pourrait donner.

La discussion de cette question ne pouvant se terminer, on décide de la continuer dans la séance suivante.

Le renouvellement du Bureau se faisant ensuite, sont élus :

Président : M. MORIMONT;
Vice-Président : M. DE SMET;
Secrétaire : M. POPPE;
Secrétaire adjoint : M. ZENEBERGHT;
Délégué au Comité central : M. MORIMONT;
Délégué suppléant : M. HEMELSOET.

La séance est levée vers 19 heures.

Le Secrétaire,
J. POPPE.

Digitized by Google

SECTION DE GAND.

Séance du 4 mai 1906.

La séance est présidée par **M. Morimont**, président.

Présents : **MM.** Delecœuillerie, De Smet, Vandevelde, Van Hove et Poppe, secrétaire.

M. le Président rend hommage à la mémoire de notre regretté secrétaire adjoint, **M. Zeneberght**, qui nous a été enlevé en quelques jours.

Après lecture et approbation du rapport annuel et de l'exposé de la situation financière, on continue la discussion concernant l'*Analyse des eaux alimentaires*, et on décide de fixer définitivement les limites en question à la prochaine séance.

La séance est levée vers 19 heures.

Le Secrétaire,
J. Poppe.

SECTION DE GAND.

Séance du 20 juillet 1906.

La séance est présidée par **M. Morimont**, président.

Présents : **MM.** Adan, Angenot, Benoit, Imhoff, Kickx, Vandevelde et Poppe, secrétaire.

Comme conclusion de la discussion relative aux *Eaux alimentaires* de la région de Gand, l'assemblée fixe les limites extrêmes suivantes :

Résidu (séché à + 110° C.)	1	gr. par litre.
Matières organiques non azotées . .	50	mgr. —
Dureté totale	60	degrés.
Ammoniaque	0.5	mgr. par litre.
Anhydride azotique	20	—
Chlore	100	—
Anhydride sulfurique	100	—

M. Adan nous parle ensuite des *Propriétés réfringentes de l'urine normale et pathologique.* Il applique la détermination de l'indice de réfraction empirique lu au réfractomètre à immersion de Zeiss à l'analyse de l'urine. Avec cet instrument, il obtient la quantité des substances

Digitized by Google

dissoutes et indirectement la densité par le calcul, également le poids moléculaire (moyen) des substances solides dissoutes dans l'urine et l'indice cryoscopique. De la différence entre le point cryoscopique calculé et celui réellement trouvé à l'aide de l'appareil Beckmann, il déduit la teneur éventuelle de l'urine en glucose.

M. le Président adresse à M. Adan des remerciements pour sa communication.

La séance est levée vers 19 heures.

Le Secrétaire,
J. Poppe.

Digitized by Google

TRAVAUX ORIGINAUX

Détermination exacte de la densité des alcools absolus à l'aide de leur température critique de dissolution,

par L. CRISMER.

Il y a quelque temps, j'ai été mis en possession d'une circulaire administrative intitulée : *Sur la détermination exacte de la température critique de dissolution* (*T. C. D.*) *des beurres dans l'alcool de densité 0.7967 à 15°5*, circulaire qui était adressée à MM. les inspecteurs et analystes des denrées, en vue d'unifier les résultats de l'analyse des beurres.

1. L'auteur de la circulaire, notre collègue M. Vandam, utilisant le diagramme que j'avais tracé pour figurer les T. C. D. de l'alcool, dans un pétrole, en fonction de l'eau de l'alcool, substitue la T. C. D. des alcools avec un pétrole étalon, aux déterminations des densités. Celles-ci, qu'elles soient prises au picnomètre ou à la balance de Westphal, présentent une garantie d'exactitude, une sensibilité et une commodité de travail beaucoup moins grandes qu'une simple détermination de T. C. D. M. Vandam a donc fixé la T. C. D. d'un pétrole et d'un alcool de densité 0.7967. Cette température et la teneur en eau de l'alcool lui fournirent un point de mon diagramme, permettant de tracer une parallèle à la courbe presque droite que j'avais publiée. La nouvelle courbe ainsi obtenue par M. Vandam lui permettait de fixer immédiatement la teneur en eau d'un alcool absolu commercial, et conséquemment sa densité, par sa seule T. C. D. avec le pétrole étalon.

D'où un contrôle commode et rapide des densités des alcools utilisés par les inspecteurs attachés au service des denrées, et un moyen très simple d'introduire des tables de correction et d'unifier les résultats acquis.

Il ne pouvait que m'être agréable d'assister à l'application de la méthode que j'avais préconisée et de voir reconnaître les avantages

Digitized by Google

qu'elle présente. Toutefois, ce procédé rapide révéla des discordances considérables entre les densités qu'il permettait de déduire et les densités présumées qui avaient été déterminées par divers opérateurs, soit à l'aide de picnomètres, soit à l'aide de balances de Westphal. Des alcools absolus de densité 0.7967 à 15°5 accusèrent avec le pétrole étalon des T. C. D. variant de plusieurs degrés ! Mettons de ± 2°.

Il fallait donc :

1° Ou que ces densités fussent entachées d'erreurs ;

2° Ou que la densité de l'alcool type ayant servi à étalonner le pétrole ne fût pas exacte ;

3° Ou que le pétrole utilisé ne se comportât pas comme ceux qui m'avaient servi ;

4° Ou encore que mes déterminations et les courbes qui les figurent fussent elles-mêmes inexactes,

plusieurs de ces causes pouvant évidemment coexister.

2. Pour ce qui est du dernier point, j'étais sûr de ne pas avoir commis d'erreurs accidentelles, car toutes les courbes que j'avais tracées (et il y en a qui ne furent pas publiées pour ne pas surcharger le diagramme) avaient une allure de parallélisme à peu près parfait (voir plus loin, paragraphe 16). Il reste donc à élucider les autres points.

Densité de l'alcool éthylique.

3. Dans ma note de 1904 sur les alcools [1] et leurs T. C. D., deux points importants sont à souligner au sujet des T. C. D et des densités.

Il y est dit (paragraphe 5, page 6) qu'un alcool anhydre de T. C. D. 14°8 subit, par l'addition de 0.1 °/₀ d'eau, une élévation de 1°8 de sa T. C. D. Cet écart diminue légèrement et graduellement à mesure que l'on dilue l'alcool. Il en résulte qu'une division du thermomètre gradué en dixièmes de degré correspond à $\frac{0°1}{18}$, soit en chiffres ronds à 0.005 °/₀ d'eau.

4. D'autre part, les différences de densités de l'alcool anhydre et de l'alcool à 0.1 °/₀ d'eau sont, d'après les tables de Mendelejeff, de 0.00031. La T.C.D. permet donc une précision de même ordre que la détermination de la densité à 5 décimales ; mais elle offre cet avantage considérable

---

[1] *Les températures critiques de dissolution. Leur application à la préparation des alcools méthyl- éthyl- propyliques purs, etc.* (Bulletin de la Société chimique de Belgique, t. XVIII, pp. 1-39, 1904.)

Digitized by Google

de n'exiger que très peu de liquide, d'être d'une exécution très rapide, tandis qu'une densité exacte, outre l'emploi de picnomètres spacieux, réclame le secours d'un thermostat réglé à 1 ou 2 centièmes de degré.

5. Lorsque, dans la détermination d'une densité, on provoque une élévation de température de 0°1 au thermostat, je faisais remarquer (page 13 *loc. cit.*) qu'un tel écart augmente le volume de l'alcool de 0cc05 pour 500 c. c., soit un écart de $^1/_{10\,000}$, ou, en chiffre rond, de 8 unités à la cinquième décimale dans la densité.

6. Ceci dit, passons aux densités de l'alcool. Les densités de l'alcool anhydre que j'ai déterminées peuvent être considérées comme exactes, car il existait, pour l'alcool utilisé, un critérium extrêmement sensible de pureté : la T. C. D. constante pendant toute la distillation de plus d'un demi-litre de liquide ; de plus, toutes les précautions avaient été prises pour mettre l'alcool à l'abri de l'humidité de l'air et pour maintenir constante à ± 0°01 la température du thermostat. Or les densités de Mendelejeff et les miennes se confondent ; je les reproduis ici, en y ajoutant des densités récemment déterminées par Winkler (1), qui se confondent également avec les nôtres.

Densité de l'alcool anhydre par rapport à l'eau à 4°.

	$\frac{0°}{4°}$	$\frac{15°}{4°}$	$\frac{20°}{4°}$	$\frac{25°}{4°}$
Mendelejeff . .	0.80625	0.79367	0.78522	0.78522
Crismer . . .	—	0.79366	0.78948 (2)	0.78522 0.78520
Winkler (1905) .	0.80629	0.79363	0.78937	0.78509

Les densités données par Winkler sont assez concordantes jusqu'à 15° ; elles deviennent trop faibles au delà ; mais cet auteur ne renseigne pas quelles précautions il a prises pour assurer la constance des températures pendant les déterminations.

(1) L. W. Winkler, *Die Darstellung reinen Aethylalkohols.* (Berichte der deut. chem. Gesellsch., 1905, t. XXXVIII, pp. 3612-3616.)

(2) L'alcool utilisé renfermait encore des traces d'eau (*loc. cit.*, p. 13).

Digitized by Google

Toutes ces densités doivent être diminuées de 0.00025 quand on ne rapporte pas les pesées au vide.

7. Nous pouvons donc adopter les tables de Mendelejeff (1) et la formule qu'il a établie pour calculer la densité d'un alcool absolu D*t* à *t* degrés, en partant de la densité de l'alcool à $\frac{0^\circ}{4^\circ}$, 0.80625.

Cette formule donne :

$$(1)\ \text{Densité}_t = 0.80625 - 0.000834\,t - 0.00000029\,t^2,$$

ou, plus simplement,

$$(2)\ \text{Densité}_t = 0.80625 - 0.00084\,t.$$

La formule (2), qui simplifie les calculs, est parfaitement suffisante; les nombres qu'elle fournit, comparés à ceux de la formule (1), ne diffèrent guère de plus de 0.00001.

Il est à remarquer aussi que la formule de Mendelejeff comporte une variation de 8 unités à la cinquième décimale pour une variation de température de 0°1, ce qui concorde avec notre observation du paragraphe 5.

8. Voyons maintenant ce que deviennent les densités que j'avais adoptées il y a dix ans, dans mes travaux sur les T. C. D., notamment la densité de l'alcool à 0.9 °/₀ d'eau, 0.7967 à 15°5. La table des densités utilisée alors était celle de Fownes, renseignées dans le *Chemiker Kalender* de Biedermann comme étant prises à 15°5 par rapport à l'eau de même température. Or il y avait là déjà, je l'ai reconnu plus tard, une légère erreur. Les densités de Fownes étaient prises à 60° Fahrenheit, ce qui correspond à $\frac{15^\circ 56}{15^\circ 56}$ centigrades. De plus, une densité de 0.7967 correspond à 0.936 °/₀ d'eau, comme je l'avais indiqué primitivement (2), et non à 0.9 °/₀. Enfin, les tables de Fownes ne concordent pas avec celles de Mendelejeff; certaines densités y diffèrent de 1 à 2 unités à la quatrième décimale; la conséquence s'impose donc d'abandonner l'usage de ces tables et de s'en tenir à celles de Mendelejeff.

Celles-ci renseignent pour l'alcool à 99.1 °/₀ (0.9 °/₀ d'eau) à $\frac{15^\circ}{4^\circ}$, la densité 0.79646.

---

(1) MENDELEJEFF, *Poggendorff's Annalen*, 1869, t. CXXXVIII, pp. 103-141 et 230-279.

(2) *Méthode simple d'analyse des matières organiques, etc.* (CONGRÈS DE CHIMIE DE PARIS, 1896.) Depuis, j'ai renseigné simplement 0.9 et non 0.936, pour abréger, parce que la densité seule m'intéressait.

Digitized by Google

Or, par un pur hasard, la densité 0.7967 à $\frac{15^{\circ}6}{15^{\circ}6}$ correspond exactement à cet alcool. En effet, 0.7967 à $\frac{15^{\circ}6}{15^{\circ}6}$ deviennent à $\frac{15^{\circ}6}{4^{\circ}}$ 0.7967 × 0.99906 densité de l'eau à 15°6 (Kohlrausch) = 0.79595. A $\frac{15^{\circ}}{4^{\circ}}$, en appliquant la formule de Mendelejeff, la densité augmenterait de 0.00084 × 0.6 = 0.00050 (voir formule 2 ci-dessus) et deviendrait 0.79645.

La densité 0.7967 $\frac{15^{\circ}6}{15^{\circ}6}$: 0.9 °/₀ d'eau est donc exacte. Nous la remplacerons par 0.79646 à $\frac{15^{\circ}}{4^{\circ}}$ pour adopter les tables de Mendelejeff.

9. Abordons maintenant l'explication des écarts trouvés par différents expérimentateurs dans les T. C. D. qu'ils ont effectuées à l'aide d'alcools de densités soi-disant concordantes, 0.7967 $\frac{15^{\circ}6}{15^{\circ}6}$ ou 0.79646 à $\frac{15^{\circ}}{4^{\circ}}$.

Si les densités ont été déterminées à la balance de Westphal, la densité y est habituellement donnée pour $\frac{15^{\circ}}{15^{\circ}}$. L'écart de 0°6, si l'on n'en tient pas compte, entraîne une différence en plus de 0.00084 × 0.6 = 0.00054. On peut certainement affirmer que les températures des liquides pourront varier, d'un opérateur à l'autre, de ± 0°5; car rien n'avertit que l'équilibre de température est atteint entre le flotteur et le liquide; du reste, on doit se hâter dans les manipulations, car l'alcool absorbe la vapeur d'eau de l'air. Et puis, on peut dire aussi, je pense, que bien des opérateurs utilisent des thermomètres tout ordinaires, n'indiquant que le degré, et que de tels thermomètres peuvent présenter des discordances pouvant aller jusqu'à ± 0°5. Bref, il n'y a nulle exagération à affirmer que les densités prises à la balance de Westphal peuvent varier de 0.0008.

Or pour une différence de 0.0003, la T. C. D. de l'alcool varie de 1°8. Pour 0.0008, la variation sera de **4°8.**

Et, en effet, de telles différences ont été constatées.

10. Les picnomètres, s'ils ont une capacité suffisante et si on utilise des thermostats bien réglés, fourniront des résultats irréprochables. Mais je suis convaincu qu'en l'absence de thermostats, les températures pourront varier de ± 0°5; ce qui implique un écart possible de 1°; d'où un écart de 0.0008 dans la densité; d'où de nouveau un écart de 4°8 dans la T. C. D.

Rien d'étonnant donc que l'on ait observé des discordances notables dans les résultats fournis par divers opérateurs.

Si l'on devait prendre comme étalon un alcool de densité exacte, il faudrait donc déterminer celle-ci en recourant aux thermostats et en ne négligeant aucune des précautions indiquées.

Mais il est un moyen plus simple pour atteindre ce but : c'est d'étalonner le pétrole, par rapport à l'alcool tout à fait anhydre.

Digitized by Google

Alcool anhydre.

11. Celui-ci est en somme d'obtention facile. Il suffit, comme nous l'avons indiqué, d'additionner un volume quelconque, mettons 100 c.c., d'alcool absolu du commerce, du tiers de son volume de chaux vive du marbre blanc, bien fraîche, si possible. La déshydratation se fait soit dans un ballon à long col, bien fermé, que l'on chauffe au bain-marie, en ayant soin d'incliner le col, soit dans un ballon auquel est soudé un petit réfrigérant, qui est placé dans la position ascendante. On le met à l'abri de l'humidité de l'air, en intercalant entre celui-ci et l'appareil un tube à $CaCl^2$, ou à chaux sodée. Le premier jour, on chauffe de sept à huit heures; le lendemain, idem; le troisième jour, habituellement l'alcool est devenu jaune d'or.

On distille en prélevant, aux débuts et à la fin de la distillation, des prises d'essai de 5 c. c. (dans les tubes gradués qui s'ajustent sur le tube réfrigérant). Voici un type de distillation :

	T. C. D.
5 centimètres cubes du liquide jaune décanté. .	13°5
5 premiers centimètres cubes distillés. . . .	13.85
5 seconds — —	13.9
100 centimètres cubes recueillis dans un ballon .	—
puis 5 — — .	13.9

Quatre opérations semblables ont fourni des résultats identiques.

Chaque fois, il faut attendre que l'alcool jaunisse, et une prise d'essai simplement décantée donne une T. C. D. qui se confond avec celle des distillats, ou qui leur est inférieure de 0°2 à 0°4.

Toutefois, il est plus sûr de distiller et de vérifier que les distillats extrêmes, à part parfois les 5 premiers c. c., ont des T. C. D. identiques.

12. En décembre 1905, j'eus l'idée d'essayer des râpures de calcium métallique pour déshydrater l'alcool. Celles-ci sont d'un gris sale, à cause de l'oxydation superficielle et de la présence aussi d'azoture de calcium. Pour 60 c. c. d'alcool, une cuillerée de râpures. A chaud, au bain-marie, au réfrigérant ascendant, la réaction est vive. On cessa de chauffer après quatre heures. Le lendemain, un peu de liquide décanté donne la T. C. D. 11°6.

Digitized by Google

La distillation n'eut lieu qu'après quelques jours et donna :

	T. C. D.
5 premiers centimètres cubes	13°7
5 centimètres cubes suivants	13.8
5 — —	13.8
5 — —	13.9
5 — —	13.95
5 — —	13.95

Le but était donc atteint. Les essais ne furent pas continués, car un de mes confrères attira mon attention sur un travail de L. W. Winkler (1) qui venait de paraître dans les *Berichte* de Berlin et où cet auteur avait utilisé le calcium comme déshydratant de l'alcool. Il avait eu recours encore aux déterminations de densités à cinq décimales pour suivre les progrès de la déshydratation; l'essai que je viens de donner montre qu'il est infiniment plus simple de recourir aux T. C. D.

13. Peut-on, pendant un certain temps, conserver l'alcool anhydre sur la chaux dans des récipients bien bouchés?

Je disposais de deux ballons dans lesquels il restait de l'alcool jaune-brun, baignant la chaux ayant servi à la déshydratation; l'un des échantillons datait d'octobre 1904.

Une prise d'essai décantée (en décembre 1905) donne la T. C. D. 11°8.

A la distillation, les

	T. C. D.
5 premiers centimètres cubes	12°7
5 centimètres cubes suivants	13.5
5 — —	13.6
5 — —	13.9
5 — —	13.9
5 — —	13.9
5 — — (résidu sec)	13.7

Il s'est produit à la longue de très petites quantités d'éthers qui abaissent les T. C. D. des premiers distillats; mais les derniers distillats fournissent des T. C. D. normales.

(1) Winkler, *Berichte der deut. chem. Gesellsch.*, t. XXXVIII, p. 3612, novembre 1905.

Digitized by Google

L'autre échantillon, datant de 1903, renferme quelques jolis cristaux. Décanté, il donne T. C. D. 10°7. Distillé, les

	T. C. D.
5 premiers centimètres cubes	13°3
5 centimètres cubes suivants	13.3
5 — —	12.7
5 — —	13.5
5 — —	13.0
5 — —	13.45

Les écarts sont un peu plus sensibles. Les irrégularités dans les T. C. D. proviennent, sans doute, de traces de produits de décomposition indéterminés.

Les pétroles.

14. A l'aide de l'alcool anhydre, on peut maintenant étalonner un pétrole américain quelconque, dont on conservera soigneusement une provision dans des flacons bien bouchés, conservés à l'abri de la lumière. Et l'on aura ainsi un réactif extrêmement sensible, qui en quelques minutes renseignera la densité exacte d'un alcool absolu commercial.

Mais un tel pétrole se conserve-t-il intact? J'avais déjà constaté en 1904 (1) que des pétroles conservés à l'obscurité, même dans des flacons en vidange, n'avaient pas changé après un an et demi.

Il me restait, conservés dans une armoire, quatre échantillons de ces mêmes pétroles qui en février 1902 donnaient la T. C. D. 13°6. Un des flacons était entièrement rempli, les autres en vidange. Examinés en décembre 1905, ces pétroles donnent :

	T. C. D.
(1)	13°45
(2)	13.0
(3)	13.4
(4)	13.9

Un autre échantillon, très différent des premiers, acheté le 2 décembre 1901 et donnant alors avec l'alcool absolu une T. C. D 10°9,

(1) *Loc. cit.*, p. 22, paragraphe 32.

Digitized by Google

donne le 9 décembre 1905 T. C. D. 10°5, soit un écart de 0°4. Notez qu'un tel écart correspondrait à une différence de densité d'alcool de 0.00007 et n'altérait donc pas la quatrième décimale !

On peut donc dire que le pétrole étalonné est de bonne conservation pendant des années, si on le tient soigneusement à l'abri de la lumière. Les très légères modifications qu'il subit à la longue n'ont, du reste, guère d'importance lorsqu'il s'agit de l'analyse des matières grasses.

15. Connaissant sa T. C. D. avec l'alcool anhydre, il sera sage, si l'on veut avoir des résultats absolument sûrs dans les déterminations des densités des alcools absolus commerciaux, de fixer un second point de la courbe des T. C. D. en fonction de l'eau.

Pour cela, on recueille à la distillation, dans un ballon taré, 25 c. c., 30 c. c. ou plus d'alcool anhydre. La pesée exacte de cet alcool permet d'évaluer son volume avec une approximation suffisante. On additionne alors, à l'aide d'une pipette de Geissler de 1 c. c. (divisée en centièmes), d'une quantité d'eau telle que l'on arrive approximativement à 1 °/₀ d'eau. On pèse exactement cette eau. Puis on prend la T. C. D. de cet alcool aqueux, après addition d'égal volume de pétrole (approximativement). On obtient ainsi un second point, qui permettra de fixer une droite dont on pourra comparer l'allure par rapport à celles du diagramme tracé en 1904. Mais comme la teneur en eau des alcools absolus commerciaux dépasse rarement 1.5 °/₀, et comme, d'autre part, les T. C. D. n'excèdent guère 35°, on pourra adopter une échelle plus sensible dans les diagrammes, exprimer les quantités d'eau en centièmes °/₀, et les températures en dixièmes de degré.

Il y a quelques semaines, en présence d'un de mes confrères qui utilise journellement la méthode des T. C. D. dans l'analyse, j'ai eu l'occasion de déterminer deux points de courbe, comme je viens de le dire.

A 63^{gr}0029 d'alcool anhydre (T. C. D. 13°9) furent ajoutés 0^{cc}57 d'eau dont le poids fut de 0^{gr}5671, ce qui donne un alcool à 0 89 °/₀ d'eau.

En divisant 63 par 0.7936 (densité de l'alcool), j'obtenais en chiffres ronds 80 c. c. comme volume de l'alcool; je devais donc additionner de 80 c. c. de pétrole.

Le T. C. D. s'éleva à 28°8.

Cette température correspond à un alcool à 0.95 °/₀ d'eau, d'après l'ancien diagramme, soit un écart de 0.06 °/₀.

Ou encore la T. C. D. de l'alcool à 0.89 °/₀ de l'ancien diagramme serait de 28°, soit un écart de 0°8.

Digitized by Google

Un troisième point fut déterminé après adjonction de 0cc29 d'eau (et vérification ultérieure par la pesée), ce qui donne un alcool à 1.34 °/₀ d'eau de T. C. D. 34°8. L'ancien diagramme renseigne 33°9 pour cette teneur en eau, soit un écart de 0°9; ou encore à 34°8 il renseigne 1.41 °/₀ d'eau, soit un écart de 0.07 °/₀.

16. Il se pourrait que ces écarts, dont l'importance au point de vue de l'analyse des matières grasses est beaucoup moindre que celle des erreurs qui entachent les déterminations usuelles des densités, fussent dus à ce que le parallélisme des courbes ne soit pas parfait quand on utilise certains *pétroles différents*. Mais comme nous discutons ici de centièmes °/₀ d'eau, il convient d'être réservé; les courbes de 1904, quoique issues de déterminations soignées, n'avaient pas été faites en vue de fixer définitivement les densités exactes de l'alcool à 5 décimales. Les pesées de l'appareil, après les additions successives de petites quantités d'eau mesurées, ne permettaient pas un contrôle exact des centièmes °/₀. Si les T. C. D. permettent de discuter la cinquième décimale, il va de soi que les pourcentages d'eau auxquels elles se rapportent doivent être établis avec une extrême précision, en recourant à des balances donnant le dixième de milligramme. Il conviendrait donc, si l'on veut régler définitivement ce point, de retracer une courbe en prenant les précautions que j'indique.

En attendant, il sera plus exact de recourir au procédé 2, que j'avais indiqué dans ma note (*loc. cit.*, paragraphe 20) et appliqué en présence de mon confrère, que de se contenter de déterminer une densité exacte (avec thermostat) et de tracer une parallèle aux courbes antérieurement déterminées.

Conclusions.

1° La détermination de la densité d'un alcool, soit à la balance de Westphal, soit au picnomètre, sans le secours de thermostats, ne peut servir à étalonner un pétrole;

2° La méthode la plus simple et la plus exacte pour déterminer la densité d'un alcool absolu commercial est d'utiliser sa T. C. D. à l'aide d'un pétrole étalonné par rapport à l'alcool anhydre;

3° Il sera sage, toutefois, lors de l'étalonnage du pétrole, d'ajouter une petite quantité d'eau, afin de fixer un second point de la courbe des T. C. D. en fonction de l'eau, et de vérifier sa concordance avec les courbes antérieurement tracées;

Digitized by Google

4° Les pétroles étalonnés, conservés plusieurs années dans des flacons bouchés à l'émeri et tenus à l'abri de la lumière, ne subissent que des modifications négligeables, atteignant à peine une unité à la quatrième décimale, dans la densité des alcools.

Janvier 1906.

* * *

Depuis l'assemblée générale de janvier, où cette note a été exposée, notre confrère M. Vandam a publié une nouvelle circulaire, où il rectifie la courbe qu'il avait tracée précédemment, en prenant comme base mon diagramme de 1904, et un alcool de densité 0.7967 à 15°5. La courbe nouvelle s'écarte assez sensiblement de celle que j'avais tracée, et l'auteur est porté à conclure que des pétroles différents fournissent des courbes légèrement divergentes. Je ne puis qu'exprimer le regret de ne pas voir les travaux de notre honorable collègue publiés dans le *Bulletin* de notre Société, avec tous les détails opératoires, car la forme concise qu'affectent les circulaires administratives ne permet guère, faute de renseignements, de les soumettre à la critique scientifique.

Je crois être utile à mes confrères en donnant ici la table des densités

Densité de l'alcool éthylique à 15° et 20° par rapport à l'eau à 4°
(pesées rapportées au vide.)

Alcool $\frac{g}{0}$	Densité à $\frac{15°}{4°}$	Densité à $\frac{20°}{4°}$	Densité à $\frac{25°}{4°}$
100	0.79367	0.78945	0.78522
99.9	0.79398	0.78976	
99 8	0.79430	0.79008	
99.7	0.79461	0.79039	
99.6	0.79492	0.79070	
99.5	0.79523	0.79101	
99.4	0.79554	0 79132	
99.3	0.79585	0.79163	
99.2	0.79615	0 79193	
99.1	0 79646	0.79224	
99	0.79677	0.79255	

Digitized by Google

de Mendelejeff; ces tables sont publiées dans les *Physikalisch-Chemische Tabellen* de Landolt, Börnstein et Meyerhoffer (1905), seulement elles sont données en volumes °/₀ de 1 en 1 °/₀, et en poids °/₀ de 5 en 5 °/₀. Pour les alcools absolus commerciaux, il sera plus commode de recourir à la table (poids °/₀) de dixième en dixième, telle qu'elle est donnée dans le mémoire de Mendelejeff.

Les rapports de la dissociation des corps dissous et de leur réactivité,

par J. TIMMERMANS.

Il existe un contraste marqué dans l'aptitude réactionnelle des solutions aqueuses et des solutions dont le véhicule est une substance organique; les réactions s'accomplissent au sein des premières avec une vitesse très considérable, tandis que la rapidité de leur cours paraît entravée par la nature même des dernières; la réalisation instantanée des réactions réciproques des acides, bases et sels dissous dans l'eau, est caractéristique à ce point de vue.

Par les progrès de la théorie de la dissociation électrolytique, cette antinomie s'est subitement éclairée; les solutions aqueuses sont bonnes conductrices du courant, tandis que les liquides organiques, additionnés de substances solubles, opposent au courant un fort pouvoir isolant (*pouvoir diélectrique*); de ce que la présence de particules spéciales ou *ions*, chargés d'électricité, paraît susceptible d'expliquer les capacités conductrices des solutions aqueuses, on conclut que ces ions sont également les éléments actifs des réactions rapides. Cette conclusion est rationnelle dès qu'on admet l'existence des ions, car les charges électriques énormes dont ils sont affectés peuvent développer entre eux des puissances attractives considérables.

Aussi Ostwald, à la suite de Hittorf, donne-t-il à cette conclusion une portée générale en proclamant « le parallélisme de la conductibilité électrique et de l'aptitude réactionnelle »; cette aptitude est, suivant lui, « un des moyens les plus importants de découvrir l'état d'ionisation » (1), (2). Les termes mêmes d'Ostwald permettent, par conséquent, d'étendre sa conclusion aux *dissolutions* diverses des dissolvants quelconques; *il n'y aura de réaction rapide qu'au sein des milieux ionisés.*

Les progrès amenés par l'étude, très développée en ces dernières

Digitized by Google

années, des dissolutions non aqueuses, ont apporté quelque tempérament à l'énoncé catégorique d'Ostwald. Certains auteurs l'ont combattu récemment en s'efforçant de lui substituer un énoncé différent, et il ne m'a pas paru inutile, au cours des études systématiques que j'ai entreprises sur la nature des solutions en général et des solutions non aqueuses en particulier, d'examiner ici avec quelques détails l'état actuel du problème ainsi controversé, en utilisant les résultats de mes expériences personnelles.

*
* *

Nous ne nous attarderons pas à certaines objections faciles qui ont été faites à l'hypothèse d'Ostwald. Remarquons qu'elle ne peut s'appliquer, selon nous, qu'aux dissolutions et aux réactions qui s'y passent, et notamment aux solutions de corps solides incapables de réagir par eux-mêmes. En effet, il serait trop aisé de faire observer que certains fluides gazeux ou liquides, exempts d'ions, sont susceptibles de réagir entre eux; tel le fluor liquéfié, qui même à — 210° réagit encore instantanément avec l'hydrogène [Moissan et Dewar (3)]; l'on n'apprendra rien au professeur Ostwald en lui disant que le fluor et l'hydrogène ne sont pas des électrolytes !

L'examen consciencieux du problème consiste en deux recherches fondamentales :

1° Toutes les solutions conductrices réagissent-elles instantanément ou rapidement?

2° Toutes les solutions isolantes sont-elles incapables de réagir entre elles ?

I. — Solutions conductrices ou électrolytiques.

Outre l'eau, dont les dissolutions typiques ont servi de base aux arguments d'Ostwald, plusieurs dissolvants fournissant des solutions conductrices ont été étudiés. Dans tous les cas, en tenant compte des variations de solubilité des composés dans les divers solvants, les résultats des expériences concordent avec le postulat d'Ostwald ; c'est ce qui résulte des travaux de Hughes (4) et de Rohland (5) sur les solutions alcooliques, de Rohland (6), Habel (7), Naumann (8) et ses élèves sur l'acétone, d'Alexander (9) sur l'acétate d'éthyle, de Franklin et Kraus (10) sur l'ammoniaque liquéfiée et de Schröder (11) sur la pyridine.

Il y a toutefois deux espèces d'exceptions apparentes :

a) De nombreux électrolytes ne réagissent pas entre eux, en solutions aqueuses, aussi simplement que le feraient prévoir les lois de Berthollet. Ainsi l'azotate d'argent en présence d'un excès d'ammoniaque ne pré-

Digitized by Google

cipite pas les solutions de chlorures; les solutions alcalines de sels de vanadium et de tungstène ne précipitent pas par le sulfure ammonique. Mais on voit qu'il existe dans les deux cas un troisième corps perturbateur, et la théorie de la dissociation électrolytique rend fort simplement compte de ces exceptions par la formation d'*ions complexes*, dans lesquels l'ion métallique se trouve engagé et perd en quelque sorte son individualité chimique; ainsi dans les solutions ammoniacales d'argent, l'ion Ag est incorporé à des complexes du type $Ag(xNH^3)$.

b) Une autre objection pourrait être basée sur les expériences de Donny et Mareska (1845) (12), reprises par Raoul Pictet (1893) (13), relatives à l'influence de la température sur les réactions chimiques. A une température de — 80°. certains réactifs très énergiques deviennent complètement passifs; l'acide sulfurique n'attaque plus le sodium ni le chlorure de baryum, et l'acide chlorhydrique est sans action sur l'azotate d'argent. Or, suivant Kunz (14), la solution aqueuse d'acide sulfurique à 40 % conduit encore le courant à — 75°, et pour des solutions à 30 % de chlorure calcique ou de soude, la conductivité, forte à — 30°, doit être encore notable à — 100°, si l'on en juge par la forme des courbes.

Mais les données expérimentales relatives à ces phénomènes sont encore trop insuffisantes pour qu'on en puisse tirer argument; de plus, dans les expériences de Donny et Mareska, l'un des réactifs était toujours pris à l'état solide et non en dissolution.

II. — Solutions isolantes, non conductrices.

1. Les données expérimentales sont ici plus rares, mais il en est qui fournissent une illustration frappante du principe d'Ostwald. Dissous dans l'eau, le cyanure mercurique, non dissocié, ne présente pas les réactions propres aux ions mercuriques, tandis que le chlorure mercurique, conducteur, réagit normalement.

Les solutions d'acides benzoïque et acétique dans l'acétone [Habel (7)] ne conduisent pas le courant; leurs sels sodique et calcique sont insolubles dans ce solvant, tandis que NaI et CaI^2 s'y dissolvent en s'ionisant; or, les solutions des deux acides ne donnent aucun précipité avec les solutions d'iodures, et ces dernières réagissent au contraire avec les acides chloracétiques solubles et ionisés dans l'acétone. Ainsi, la réactivité est suspendue quand un des réactifs en présence n'est pas ionisé.

2. En dissolvant des sels divers dans des véhicules faiblement diélectriques, on obtient en général des systèmes non dissociés, conformément

Digitized by Google

à la règle de Nernst et de Thomson ; l'étude des réactions entre ces systèmes est donc de nature à nous renseigner. Mais elle est limitée par l'insolubilité presque générale des sels minéraux dans ces solvants organiques ; on ne peut guère expérimenter qu'avec les acides chlorhydrique et sulfhydrique et des sels de métaux lourds, les sels alcalins et les oxysels, par exemple, étant insolubles.

Voici quelques recherches que j'ai effectuées dans cette voie :

Dissolvants : *Éther, méthylal* et *benzène*, purs et secs ; H^2S et $HgCl^2$ sont solubles ; HgS est insoluble. L'H^2S précipite instantanément un corps blanc ($HgCl^2 + 2H^2S$) des solutions de $HgCl^2$. Ce résultat confirme les observations antérieures de Naumann (15).

Sulfure de carbone ; HgI^2, $HgNO^3$, $Pb(NO^3)^2$ solubles ; HgI et PbI^2 insolubles. La solution d'HgI^2 ne précipite par aucun des deux nitrates.

Méthylal, Erdmann (16) ; HgN^2O^6 et AlI^3 solubles ; $Al(NO^3)^3$ insoluble. L'azotate mercurique est sans action sur AlI^3.

Quand la réaction ne se produit pas, l'introduction d'eau ou d'alcool favorise à la fois la dissociation et la réactivité des sels.

On peut conclure de ces quelques essais que les sels ne précipitent pas sous l'action des autres sels, mais bien sous l'action du gaz sulfhydrique.

3. Kahlenberg (17), en étudiant les propriétés des solutions benzéniques d'oléates de différents métaux, a mis en lumière quelques faits très intéressants et très discutés. Les solutions des oléates de zinc, nickel, cobalt, cuivre et manganèse sont absolument isolantes et donnent lieu pourtant, dès qu'on les met en présence de l'acide sulfhydrique, à la formation des sulfures métalliques correspondants ; de même, elles donnent naissance à des chlorures métalliques insolubles dès qu'on les additionne de HCl, PCl^3, $SiCl^4$ ou $SnCl^4$ secs.

J'ai constaté, en vérifiant les faits obtenus par Kahlenberg en milieu benzénique, qu'ils se produisent quand on substitue au benzène le tétrachlorure de carbone, l'éther, le méthylal ou le bromure d'éthyle. Tous ces dissolvants donnent en effet des solutions d'oléates de cuivre isolantes et des précipités de chlorure ou de sulfure de cuivre, dès qu'on fait agir sur elles H^2S, PCl ou PCl^3 secs.

Mais la réaction reste en suspens dès qu'on tente de l'obtenir avec du chlorure de zinc, $HgCl^2$, $AlCl^3$ ou AlI^3 ; de tous les sels halogénés solides que j'ai employés, $FeCl^3$ a seul donné naissance, en présence de l'oléate de cuivre, au chlorure de cuivre.

Le chlorure ferrique paraît donc ici doué d'une faculté spéciale de réactivité ; à part lui, les sels solides dans les solutions isolantes d'oléates ne réagissent pas. L'exception au postulat d'Ostwald signalée à bon droit par Kahlenberg, paraît donc affecter de préférence les réactions des oléates avec des corps gazeux ou liquides.

Digitized by Google

III. — Théorie de Walker.

Reste à considérer, à la lumière de quelques faits, la théorie émise dans un récent mémoire par Walker (18) et qui constitue précisément la thèse opposée à celle d'Ostwald. D'après cet auteur, la réactivité des corps dissous ne résulte pas de leur ionisation : c'est l'inverse qui a lieu, et l'ionisation implique précisément la réaction préalable, partielle ou non, du corps dissous avec le solvant; dans cette réaction, il se produit un composé moléculaire d'addition entre les deux constituants de la solution.

Cette théorie n'est que la paraphrase des hypothèses plus anciennes d'autres auteurs, Ciamician (19) et Brühl (20) notamment; en 1890 et 1898, ils énonçaient l'opinion que les dissolvants pouvant s'additionner à d'autres molécules sont seuls capables de fournir des solutions conductrices.

Les faits nombreux rassemblés par Kahlenberg et Lincoln (21), d'une part, et Walden (22), d'autre part, dans leurs vastes enquêtes sur le pouvoir dissociant des dissolvants, montrent cependant que la théorie précédente repose sur une base très fragile. La prétendue affinité élective du dissolvant et du corps dissous ne peut servir de guide dans la prévision des propriétés de la solution.

Brühl prédisait que tout solvant contenant des atomes non saturés serait dissociant; ainsi les édifices moléculaires contenant de l'oxygène bivalent ou de l'azote trivalent, jouissant d'un pouvoir d'addition marqué (hydrates, sels ammoniacaux, etc.), devraient constituer toujours des dissolvants dissociants; au contraire, les dérivés halogénés des hydrocarbures, qui ne paraissent plus capables de se combiner à des groupes nouveaux, devraient fournir, sans exception, des solutions isolantes, et il n'en est rien.

Les faits sont en réalité plus complexes, et le pouvoir dissociant, loin d'être exclusivement lié au degré de saturation des atomes, tire encore en partie sa valeur d'autres facteurs : symétrie de la molécule, position dans les séries homologues ou dans le système périodique de la molécule et de ses éléments, degré de polymérisation, existence d'atomes d'hydrogène mobiles, etc.

Voici quelques expériences personnelles qui suffiront à le montrer et qui ont été réalisées avec trois dissolvants bien différents : le chlorure de méthyle liquéfié, le méthylal et l'iode fondu.

Digitized by Google

Chlorure de méthyle. — Les dérivés halogénés des hydrocarbures sont généralement considérés comme non ionisants; le chlorobenzol, le tétrachlorure de carbone et le bromure d'éthylène sont dans ce cas. Je n'ai point trouvé dans la littérature mention de l'existence de composés d'addition fournis par les dérivés halogénés des hydrocarbures, et néanmoins le bromure d'éthyle [Patten (23)], le chlorure d'éthyle [Eversheim (24)] et le chlorure de méthyle, comme je vais le faire voir, sont des dissolvants très dissociants. J'ai observé que $HgCl^2$, $AlCl^3$ et $FeCl^3$ fournissent avec ce dernier des solutions très bonnes conductrices, et j'ai même pu faire l'électrolyse de la solution de chlorure ferrique et obtenir un dépôt arborescent de fer sur la catode; la solution dégageait après l'opération une forte odeur de chlore. Chose digne de remarque, une tension constante de 4 v. étant appliquée aux bornes du vase, l'ampérage, relevé à 1 milliampéremètre, subissait des oscillations approximativement périodiques, qui le portaient successivement de 6 à 11 milliampères, et, chose singulière, au cours des mesures de conductivité du liquide, en déplaçant *brusquement* le minimum téléphonique, au point de rendre impossible la détermination rigoureuse d'une conductivité constante.

Dans le cas du chlorure de méthyle, il est évident que son pouvoir dissociant n'est pas dû à une réaction avec le corps dissous, mais plutôt à la structure asymétrique du dissolvant et à la simplicité de sa chaîne hydrocarbonée.

Méthylal et diméthylamine. — Le méthylal est un fort bon dissolvant pour certains sels métalliques ($FeCl^3$, $HgCl^2$, $Cd(NO^3)^2$, etc.); mes mesures montrent que leurs solutions sont complètement isolantes, comme le faisait prévoir la valeur minime de la constante diélectrique du méthylal, qui s'élève à 2.7 suivant Walden (22). Ce composé contient pourtant deux atomes d'oxygène bivalents, qui devraient, dans l'hypothèse de Brühl, lui conférer un pouvoir dissociant notable. La diméthylamine fournit avec $HgCl^2$, $FeCl^3$ des solutions non ou à peine conductrices; avec AlI^3, la conductivité est notable; $FeCl^3$ donne cependant avec la diméthylamine un produit d'addition, brun noirâtre, peu soluble.

Ici encore, il faut sans doute attribuer l'allure du dissolvant à d'autres causes. Les éthers simples sont généralement non dissociants et le méthylal est, quant à sa nature, comparable à un éther. Les amines primaires sont beaucoup plus dissociantes que les tertiaires; au contraire, les amines aromatiques sont moins actives que les amines aliphatiques; la diméthylamine est néanmoins plus ionisante que la triméthylamine, parce que sa constitution asymétrique agit favorablement. Ceci ressort

Digitized by Google

de la comparaison des constantes diélectriques des amines suivantes :

Monométhylamine	< 10.5	(Schlundt)
Triméthylamine	2.95	(Schlundt)
Aniline	7.5	(Tereschin)
Diméthylamine	5.07	(Schlundt)

Iode. — Walden (25) a observé que le bromure de potassium dissous dans le brome fournit des solutions non conductrices; j'ai vérifié qu'il en était de même pour l'iodure de potassium dans l'iode fondu et pour le chlorure de potassium dans le chlore liquéfié, ce qui exclut pour ces dissolvants toute idée d'un pouvoir dissociant intense (sauf vis-à-vis des électrolytes anormaux, tels que le PBr^5 dans Br^2) [Plotnikow (26)]. Beckmann (27) a, de son côté, montré par voie ébullioscopique que les bromures métalliques n'étaient ni dissociés ni polymérisés dans ce dissolvant.

Aussi ai-je pensé à *appliquer la méthode cryoscopique aux solutions dans l'iode fondu.*

La constante cryoscopique de l'iode fondu peut être aisément calculée au moyen de la formule connue de Van 't Hoff :

$$K = \frac{0.0198\,T^2}{W}.$$

où T est la température absolue de fusion et W la chaleur latente de fusion du dissolvant. Person (28) a en effet fixé la valeur de cette dernière à 11.7 cal.; la température de fusion de l'iode employé dans mes expériences était de 113° (± 0°05).

La valeur théorique de la constante est donc de 252.13.

Les expériences de vérification faites au moyen de l'iodure stannique donnent pour ce nombre les valeurs suivantes :

Teneur °/₀ de la solution.	Δ Abaissement cryoscopique.	Constante.
—	*t.* °.	—
0.479	0.195	254.25
0.525	0.21	249.60
0.989	0.40	255.53
	Valeur moyenne	253.5

Dans les calculs ultérieurs, j'ai adopté C = 252.

Deux sels ont été étudiés, Ik et HgI^2, et j'ai obtenu les valeurs suivantes de leurs poids moléculaire :

Digitized by Google

HgI^2. — Poids moléculaire calculé = 453.

Teneur °/₀.	Δ	M. v.
0.417	0.21	502.4
1.112	0.5	554.5

IK. — Poids moléculaire calculé = 165.5.

Teneur °/₀.	M.
0.332	212.8
0.416	226
0.61	240.1
0.92	280.4
1.016	79.1
2.222	267
3.481	266.8

Ces deux séries d'expériences montrent que dans l'iode, les iodures métalliques accusent un poids moléculaire trop élevé; l'interprétation la plus rationnelle me paraît être celle de l'existence dans les solutions d'iodures fondus de composés additionnels du type KI^3 et KI^5, que Wells a isolés dans d'autres cas.

Si cette interprétation est conforme à la réalité, nous sommes ici en présence d'un dissolvant capable de former avec le sel dissous un véritable composé d'addition et qui pourtant n'engendre que des solutions non conductrices de ce sel, et l'hypothèse de Walker serait dans ce cas très nettement prise en défaut.

Quoi qu'il en soit, et si l'on ne peut lui reconnaître la valeur d'un guide sûr pour la précision des propriétés des solutions, il ne faut point dénier à l'hypothèse de Brühl et de Walker toute signification scientifique; comme nous l'avons fait ressortir, de multiples conditions déterminent concurremment l'état réel d'une solution, et l'on ne peut confier à un principe exclusif le privilège de tout expliquer dans un domaine aussi étendu.

Je tiens à exprimer ici ma gratitude à M. le professeur Heger, directeur de l'Institut Solvay, qui a bien voulu me donner l'accès de ses laboratoires; je désire exprimer également toute ma reconnaissance à M. O. Dony-Hénault, pour les excellents conseils scientifiques qu'il m'a donnés pendant le cours de ces recherches.

(Laboratoire de l'Institut Solvay,
Parc Léopold, Bruxelles.)

Digitized by Google

BIBLIOGRAPHIE.

1. W. Ostwald, *Wissenschaftliche Grundlagen der analytischen Chemie*, p. 51.
2. — Zur Dissociationstheorie der Electrolyte. II. Normale und anormale Reaktionen. (*Z. f. physik. Chemie*, **3**, 596, 1889.)
3. Moissan et Dewar, *Comptes rendus de l'Académie des sciences de Paris*, **136**, 785, 1903.
4. Hughes, *Philosophical Magazine*, V, **35**, 531.
5. Rohland. *Zeitschrift f. anorganische Chemie*, **18**, 322, 1898.
6. — *Chemiker Zeitung*, 1898, 1078, et 1900, 312.
7. Habel, Thèse, Genève, 1899.
8. Na umann, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1904, p. 3600, 4328 et 4609.
9. Alexander, Thèse, Giessen, 1899.
10. Franklin et Kraus, *Zeitschrift f. anorganische Chemie*, **46**, p. 1, 1905.
11. Schroeder, Thèse, Giessen, 1904.
12. Donny et Mareska, *Bulletin de l'Académie royale de Belgique*, année 1845.
13. R. Pictet, *Comptes rendus*, 1893, t. CXVI, p. 1057.
14. J. Kunz, *Zeitschrift für physikalische Chemie*, **47**, p. 591.
15. Naumann, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1899, p. 999.
16. Erdmann, Thèse, Giessen, 1899.
17. Kahlenberg, *Journal of physical Chemistry*, **6**, p. 1, 1902.
18. Walker, *Journal of the chemical Society of London*, **85**, p. 1082, 1904.
19. Ciamician, *Zeitschrift für physikalische Chemie*, **6**, p. 403, 1890.
20. Brühl, *Zeitschrift für physikalische Chemie*, **27**, 319, 1898.
21. Kahlenberg et Lincoln, *Journal of physical Chemistry*, **3**, p. 12, 1899.
22. P. Walden, *Zeitschrift für physik. Chemie*, **29**, p. 371, 1902, et **44**, p. 129, 1906.
23. Patten, *Journal of physical Chemistry*, **8**, p. 548, 1904.
24. Eversheim, *Drudes Annalen der Physik*, **8**, p. 539, 1903.
25. Walden, *Zeitschrift für anorganische Chemie*, **25**, p. 209, 1900.
26. Plotnikow, *Zeitschrift für physikalische Chemie*, **48**, p. 220, 1904.
27. Beckmann, *Zeitschrift für physikalische Chemie*, **46**, p. 853, 1903.
28. Person, *Jahresbericht*, 1847.

Digitized by Google

Contributions à l'étude des réactions qui donnent naissance aux combinaisons organo-magnésiennes (*suite*),

par A. REYCHLER.

I. — Les composés organo-métalliques du type MR_2 peuvent-ils jouer le rôle d'excitateurs?

La réponse à cette question fut trouvée négative pour le *mercure-di-éthyle* et pour le *mercure-di-phényle*, affirmative, au contraire, en ce qui concerne le *zinc-di-éthyle*.

Pour étudier l'influence exercée par cette dernière substance, j'ai commencé par fabriquer une série de très fines pipettes mesurant très approximativement 0cc3, 0cc61, 0cc83, 1cc14 et 1cc95. Ayant préparé, en outre, une solution de 1 gramme de zinc-éthyle dans 50 c. c. d'éther sec et une série de tubes garnis chacun de 0gr25 de magnésium, 4 c. c. d'éther et 1gr6 de brombenzène, j'ai essayé l'amorçage des réactions par des quantités de la solution de zinc-éthyle mesurées à l'aide des pipettes.

Le tableau suivant indique les capacités des pipettes utilisées, les proportions (moléculaires) des substances mises en réaction, les temps T nécessaires aux amorçages par la solution zinco-éthylique fraîche et les temps T′ et T″ relatifs aux amorçages par la même solution vieillie respectivement de quatre ou de six heures.

Pipettes.	Éther.	C_6H_5Br.	$Zn(C_2H_5)_2$.	T.	T′.	T″.
0cc3	840 mol.	210 mol.	1 mol.	15 min.	? (1)	?
0.61	450 —	100 —	1 —	7 —	7 min.	6½
0.83	350 —	75 —	1 —	6¾ —	7½ —	7
1.14	270 —	55 —	1 —	12 —	11½ —	12
1.95	185 —	32 —	1 —	50 —	55 —	—

Ces premiers essais ont été confirmés par d'autres expériences faites avec une solution de 1gr3 de zinc-éthyle dans 50 c. c. d'éther. Et de

(1) Pas d'amorçage.

Digitized by Google

l'ensemble des résultats je crois pouvoir déduire que le zinc-éthyle est un amorceur très efficace et manifeste un optimum d'activité catalytique lorsqu'il intervient dans la composition d'un système par 1 molécule pour 75 à 100 molécules de brombenzène.

II. — Antagonisme du chloroforme et du zinc-éthyle.

Ayant essayé de déterminer l'action du brombenzène sur le magnésium par une solution éthérée de quantités équimoléculaires de zinc-éthyle et de chloroforme, je n'ai obtenu que des résultats négatifs.

Mais en une autre série d'expériences, pour lesquelles le réactif amorceur était composé de 50 c. c. d'éther, 1gr08 de zinc-éthyle et 0gr22 de chloroforme, tandis que les systèmes à amorcer comprenaient 0gr25 de magnésium, 3 c. c. d'éther et 1gr6 de brombenzène, j'ai constaté, en faisant usage des quatre premières pipettes, les effets suivants :

Éther.	C_6H_5Br.	ZnC_4H_{10}.	$CHCl_3$.	
600 mol.	200 mol.	1 mol.	0.2 mol.	Pas d'amorçage.
310 —	90 —	1 —	0.2 —	Réaction après 13 minutes.
240 —	66 —	1 —	0.2 —	— 21 —
190 —	50 —	1 —	0.2 —	— 63 —

L'inspection du tableau démontre que le chloroforme exerce une influence retardatrice, éventuellement même une action paralysante.

III. — Le magnésium métallique peut-il être « activé »?

Modifiant un procédé « d'activation » décrit par Baeyer [1], j'ai constaté que l'on obtient un excellent amorceur en opérant de la manière suivante.

Dans un appareil à reflux, on introduit 2 grammes de magnésium, 20 grammes d'éther et 2 grammes d'iode. L'attaque du métal commence

[1] Baeyer (*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, **38**, 2759) constate, ainsi que nous le faisons nous-même, que le magnésium, traité d'après son procédé ou d'après le mode opératoire d'Ehrlich et Sachs (*Ber.*, **36**, 4296), peut être « désactivé » par des lavages à l'éther.

Digitized by Google

aussitôt et l'échauffement spontané de la masse détermine l'ébullition de l'éther. La disparition de l'iode est rapide et, pourvu que l'on agite convenablement le système, la phase liquide pâlit promptement et finit par devenir tout à fait incolore.

La solution d'iodure de magnésium ainsi produite ne conduit que très faiblement le courant électrique (cond. spécif. 0.000013, cond. équiv. voisine de 0.025, à la température de 22°). Elle est très sujette à jaunir au contact de l'air, et ne supporte pas non plus d'être soumise à l'influence d'un courant persistant d'hydrogène [l'entraînement d'une partie du dissolvant provoque du refroidissement et la cristallisation d'un éthérate d'iodure de magnésium, déjà étudié par Tissier et Grignard, Zelinsky et Menschutkin (1)].

Mais, pour en revenir à notre sujet, si nous étudions séparément les propriétés de la solution magnésienne et celles du métal résiduel, nous trouvons ceci :

1° *La solution détient le monopole de l'activité catalytique.* Dans des tubes renfermant chacun 0gr25 de magnésium, 3 c. c. d'éther et 1gr6 de brombenzène, j'ai introduit, par de soigneuses décantations, 15 gouttes, 20 gouttes et 1 à 1.5 c. c. de la solution magnésienne, et j'ai vu les amorçages produire leur effet au bout de six, cinq et trois minutes;

2° *Le magnésium résiduel,* recueilli sur de l'amiante au fond d'un entonnoir tubulaire et lavé quinze fois à l'éther sec, *reproduit toutes les propriétés du magnésium ordinaire* (et n'agit pas sur une solution éthérée de C_6H_5Br).

Conclusion. — Le magnésium traité de la manière décrite n'est pas « activé », mais la solution magnésienne est éminemment « activante ».

Appendice. — Pour étudier de plus près la force catalytique de l'iodure, j'ai fait une série d'essais dont voici le compte rendu. Les systèmes à amorcer et le liquide amorceur étaient les mêmes que ci-dessus, mais le quantum de ce dernier fut mesuré à l'aide d'un compte-gouttes pharmaceutique (marque T. K.) : 40 gouttes pesaient 0gr5, et chaque goutte valait, par conséquent, 0gr01127 d'éther, et 0gr00123 d'iodure de magnésium.

L'activité catalytique de l'iodure de magnésium est donc extrêmement puissante. La rapidité de l'amorçage est déjà grande lorsque le sel n'est

(1) Menschutkin, *Chem. Centralblatt*, 1903, II, 1237, et 1906, 1, 334, 335, 646, 647, 1868, 1869.

Digitized by Google

Amorceur.	Éther.	C_6H_5Br.	MgI_2.	Effets accessoires.	Amorçage en :
1 goutte.	—	—	—	Jaunissement très faible.	?
2 gouttes.	3300 mol.	1160 mol.	1 mol.	Jaunissement faible, trouble rapide.	13 minutes (1).
3 —	2180 —	770 —	1 —	Jaunissement faible, trouble rapide.	3.5 —
5 —	1310 —	460 —	1 —	Jaunissement, trouble.	5.5 à 6 —
10 —	680 —	230 —	1 —	Jaunissement, trouble lent.	9 à 9.5 —
20 —	350 —	115 —	1 —	Jaunissement, trouble lent.	12 à 13.5 —
30 —	250 —	77 —	1 —	Jaunissement lent, trouble lent.	7.5 à 8 —
40 —	190 —	58 —	1 —	Jaunissement lent, trouble très lent.	6.5 à 7.5 —
Voir titre IV	265 —	80 —	1 —	—	5 —
	35 —	8 —	1 —	—	1 —

encore représenté que par une molécule sur un ensemble d'environ trois mille. Elle diminue ensuite à mesure que la concentration du catalyseur augmente, mais se met bientôt à varier en sens contraire, et redevient plus forte que jamais lorsque l'iodure agit par doses relativement massives. L'interprétation de cette périodicité sera, certes, très difficile.

IV. — Antagonisme entre le chloroforme et l'iodure de magnésium.

La solution d'iodure de magnésium (du titre III), surajoutée de P grammes de chloroforme, peut servir aux essais suivants :

1° Dans un tube, on dispose 0gr25 de magnésium, 3 c. c. d'éther et 1gr6 de brombenzène, et on y décante 20 gouttes (pesant, *dans le cas actuel*, 0gr35) de la solution magnésienne ;

(1) Effet assez aléatoire, dépendant de la qualité et de la siccité des substances employées.

Digitized by Google

2° Dans un deuxième tube, on déverse environ $4^{cc}5$ du système amorceur (métal + solution) et on ajoute $1^{gr}6$ de brombenzène.

On trouve ainsi des temps d'amorçage T et T', qui sont inscrits dans ce tableau :

Poids P du chloroforme.	Proportions calculées.				Temps T (1er tube).	Temps T' (2e tube)(1).
	Éther.	C_6H_5Br.	MgI_2.	$CHCl_3$.		
1 gramme.	265 mol.	80 mol.	1 mol.	1.02 mol.	? (Pas d'amorçage.)	—
0.5 —	265 —	80 —	1 —	0.52 —	?	—
0.37 —	265 —	80 —	1 —	0.39	25 minutes.	—
0.25 —	265 —	80 —	1 —	0.26 —	15 —	—
0.15 —	265 —	80 —	1 —	0.16 —	10 —	—
0.04 — (2 gouttes)	265 —	80 —	1 —	0.04 —	6 —	—
—	35 —	8 —	1 —	0.04 —	—	8 minutes.
0 —	265 —	80 —	1 —	0 —	5 —	—
—	35 —	8 —	1 —	0 —	—	1 minute.

Appendice. — Pour éprouver la sensibilité de petites doses d'iodure de magnésium, j'ai procédé d'une manière un peu différente. J'ai préparé :

1° Une solution de $0^{gr}5$ de chloroforme dans 10 grammes d'éther. Cent gouttes, comptées à l'aide d'un appareil spécial, pesaient $0^{gr}92$; de sorte que chaque goutte valait $0^{gr}00044$ de chloroforme et $0^{gr}00876$ d'éther ;

2° Une solution de $2^{gr}19$ d'iodure de magnésium dans 20 grammes d'éther (comme au titre III). Quarante gouttes pesaient $0^{gr}5$; de sorte que chacune valait $0^{gr}00123$ de sel et $0^{gr}01127$ d'éther ;

3° Une série de systèmes à amorcer ($0^{gr}25$ de magnésium, 3 c. c. d'éther et $1^{gr}6$ de brombenzène).

Dans chacun de ces derniers, j'ai introduit C gouttes de la solution de chloroforme et I gouttes de la solution d'iodure, et, après une bonne agitation de l'ensemble, j'ai observé le temps nécessaire à l'amorçage. Le tableau suivant indique les quantités relatives des substances employées et les effets obtenus :

(1) Pour les cinq premières doses de chloroforme, les temps T' sont indéfiniment longs ; il n'y a pas d'amorçage.

Digitized by Google

C (chloroforme).	I (iodure).	Éther.	C_6H_5Br.	$CHCl_3$.	MgI_2.	Amorçage en :
19 gouttes.	10 gouttes.	730 mol.	230 mol.	1.6 mol.	1 mol.	?
12 —	10 —	710 —	230 —	1 —	1 —	137 minutes.
6 —	10 —	695 —	230 —	0.5 —	1 —	16.5 à 19 —
4 —	10 —	690 —	230 —	0.34 —	1 —	15 à 16 —
2 —	10 —	685 —	230 —	0.17 —	1 —	8 à 9 —
13 —	5 —	1395 —	465 —	2.2 —	1 —	62 à 66 —
9 —	5 —	1375 —	465 —	1.5 —	1 —	14 à 17 —
6 —	5 —	1355 —	465 —	1 —	1 —	12 à 13 —
3 —	5 —	1335 —	465 —	0.5 —	1 —	8 à 9 —
2 —	5 —	1330 —	465 —	0 34 —	1 —	6 —
1 —	5 —	1330 —	465 —	0.17 —	1 —	5 —
18 —	3 —	2330 —	767 —	4.96 —	1 —	?
12 —	3 —	2280 —	767 —	3.31 —	1 —	34 à 38 —
9 —	3 —	2250 —	767 —	2.48 —	1 —	14 à 15 —
6 —	3 —	2220 —	767 —	1.66 —	1 —	10 —
3 —	3 —	2195 —	767 —	0.83 —	1 —	7 —
2 —	3 —	2190 —	767 —	0.55 —	1 —	6.5 —

Il semble résulter des chiffres des deux derniers tableaux que les petites doses de sel magnésien sont relativement peu sensibles à l'influence retardatrice du chloroforme et que l'action paralysante de ce dernier se fait valoir dès que le nombre des molécules $CHCl^3$ atteint les 15 à 17 dix-millièmes du nombre total des molécules présentes (1).

V. — Essais complémentaires et conclusions.

1° L'*iodure de magnésium* est incontestablement un amorceur très efficace, très sensible aussi à l'antagonisme du chloroforme.

2° Des *substances telles que* CH_3MgI, C_6H_5MgBr, etc., nous représentent

(1) Presque tous les essais relatés en ce mémoire ont été faits à la température relativement élevée de 20 à 23° (mois d'août 1906).

Digitized by Google

après tout des demi-halogénures et sont sans doute très aptes à provoquer l'action du magnésium sur le brombenzène. Mais ces composés organo-magnésiens sont probablement tout aussi sujets que l'iodure de magnésium lui-même à devenir inopérants en présence de chloroforme; de sorte que les résultats négatifs de certaines expériences de notre mémoire précédent (titre II) n'ont plus lieu de nous étonner et n'entraînent pas la conclusion que nous avons cru devoir en tirer. Les quantités de chloroforme employées lors de ces expériences étaient bien suffisantes pour désamorcer les systèmes considérés et assurer l'inertie des doses finales de brombenzène.

3° Quant au *zinc-éthyle*, j'estime que son pouvoir catalytique n'est que d'ordre secondaire et repose sur la réalisation préalable de l'une ou de l'autre des transpositions :

$$ZnÉt_2 + 2\,C_6H_5Br = 2\,C_6H_5Ét + ZnBr_2,$$
$$ZnÉt_2 + \quad C_6H_5Br = \quad C^6H_5Ét + ÉtZnBr.$$

J'ai fait plusieurs expériences destinées à contrôler le bien fondé de cette manière de voir, mais je me contenterai d'en rappeler une seule. Ayant laissé réagir pendant vingt minutes 30 grammes d'éther, 15 grammes de brombenzène et 0gr16 de zinc-éthyle, j'ai obtenu, par l'addition d'alcool aqueux et d'acide nitrique très étendu, une couche aqueuse dont l'analyse annonçait que le zinc était passé pour 4.5 °/₀ à l'état de bromure. De sorte que si nous exprimons les quantités relatives des substances en fonction des poids moléculaires, nous trouvons les indications que voici :

Éther.	C_6H_5Br.	$ZnÉt_2$.	$ZnBr_2$ formé,	ou $ÉtZnBr$.
310 mol.	73 mol.	1 mol.	0.045 mol.	0.090 mol.
ou 3440 —	810 —	11 —	—	1 —

Les essais les plus délicats du titre III réalisent des conditions comparables à celles de l'expérience actuelle; et comme ces essais ont été suivis d'amorçage, il devient très probable que l'hypothèse émise au sujet du caractère indirect de l'activité du zinc-éthyle correspond à la réalité.

4° Ces idées théoriques rendent parfaitement compte de l'allure,

Digitized by Google

d'abord modérée mais bientôt très vive, des réactions productrices de combinaisons organo-magnésiennes. L'augmentation de la rapidité des transpositions correspond à l'accroissement du nombre des molécules douées de pouvoir catalytique (RMgHlg).

5° Il ne paraît guère possible d'interpréter, d'après des réactions hypothétiques traduites en équations chimiques, le mode d'action des substances excitatrices et celui de leurs antagonistes [1]. Tout ce que l'on peut dire, c'est que l'éther chargé de certains composés salins de magésium (ou de zinc) est un véhicule éminemment favorable à l'attaque du magnésium métallique par des halogénures de radicaux alcooliques. Les composés salins dissous augmentent-ils tout simplement l'intimité du contact entre le métal et la liqueur baignante, ou interviennent-ils de quelque autre manière ? C'est ce que la chimie et la physicochimie devront tâcher de nous apprendre.

(Saint-Nicolas, le 8 septembre 1906.)

---

[1] Chloroforme, tétrachlorure de carbone, anhydride carbonique, acétone, etc.

Digitized by Google

REVUE DES JOURNAUX.

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE.

VAN LAER, H., LAFAR et WEHMER, C. — **Mykologie einiger besonderer alkoholischer Getränke. (Mycologie de quelques boissons alcooliques spéciales.)** (*Handbuch der technischen Mykologie herausgegeben von Fr. Lafar*, Jena, 1905. Bd 5, 9. Kapitel, 241-257.)

Dans l'important travail de Lafar sur la mycologie technique, Van Laer a traité le chapitre des bières bruxelloises, sujet spécial de ses recherches microbiologiques. Il étudie successivement le lambic, le faro, la bière de mars et la kriekenbier. Après l'étude des conditions de la fermentation spéciale à chacun de ces types, il donne la composition chimique d'après l'âge et décrit la flore; à signaler à ce sujet le *Saccharomyces cerevisiæ*, le *Saccharomyces ellipsoideus*, le *Saccharomyces pastorianus* et le *Saccharomyces apiculatus*. Parmi les ferments de maladie, Van Laer décrit la fermentation du *bacillus viscosus bruxellensis*, qu'il a isolé et reconnu être la cause de la double face. Le lambic ainsi attaqué est plus pauvre en alcool et plus riche en extrait qu'à l'état normal. A. J. J. V.

VAN LAER, H. — **Diastatic catalysis of peroxide of hydrogen applied to malt analysis. (Catalyse diastasique du peroxyde d'hydrogène appliquée à l'analyse du malt.)** (*Journ. of the Institut of Brewing*, 1906, 12, 313-343.)

L'auteur a continué ses recherches sur la décomposition catalytique de l'eau oxygénée par l'étude de l'analyse du malt. Le degré de finesse de la mouture augmente notablement la décomposition catalytique de l'eau oxygénée; la température optimale de catalyse est 19°C.; au-dessous ou au-dessus de cette température, le dégagement d'oxygène est diminué. L'origine des grains produit des différences dans l'activité catalytique de malts préparés de manière identique.

L'activité augmente aussi avec le temps de germination, pour diminuer avec le temps de dessiccation, surtout avec l'élévation de la température de dessiccation.

Comparant les activités diastatique et catalytique, l'auteur a constaté le fait très important que les deux fonctions croissent ou décroissent de manière analogue. Ce

Digitized by Google

fait permet d'évaluer facilement la valeur des malts et de décrire une méthode d'analyse dont l'auteur donne les détails et la discussion des résultats en se basant sur de nombreux documents numériques. A. J. J. V

Chimie alimentaire.

Marcas, L. (Gembloux). — **Contribution à l'étude des laits à ascension lente.** (*Revue générale du lait,* 1906, 5, 289-299.)

La centrifugation laisse toujours, même par l'application d'une vitesse exagérée, une quantité de graisse plus grande dans le lait maigre provenant d'un lait à ascension lente. Une durée de séjour double de la durée normale dans le bol de l'écrémeuse améliore un peu le travail des laits paresseux, sans toutefois atteindre la perfection des laits à ascension plus rapide. Le seul moyen de dégraisser parfaitement les laits paresseux réside dans l'application d'une température d'écrémage comprise entre 55 et 60° C.; en pratique, une température de 40 à 45° C. convient parfaitement.

La maturation des crèmes de lait à ascension lente est plus lente et moins régulière; les beurres provenant de ces laits semblent toujours de qualité moindre.

Les divers essais ont été concordants pour les différentes écrémeuses employées.

A. J. J. V.

Marcas, L., et Huyge, C. (Gembloux). — **Conservation du lait jusqu'à l'écrémage.** (*Revue générale du lait,* 1906, 5, 313-318, et *Bull. agriculture,* 1905, 21, 1111-1115.)

Les moyens pratiques de conservation du lait doux jusqu'à l'écrémage sont : 1° la filtration rigoureuse après la traite; 2° le refroidissement rapide à la température la plus basse possible; 3° l'emploi de camions à ressorts flexibles, à claire-voie, dont le plancher est arrosé et dont les bidons sont recouverts d'une toile humide.

A. J. J. V.

Van Dam, L. (Bruxelles). — **Sur l'unification des procédés employés pour obtenir l'indice Reichert-Meissl du beurre.** (*Bull. denrées alimentaires,* 1906, Annexes, 1-16.)

L'auteur discute les divers procédés et établit, expérimentalement, la cause de leurs imperfections et de leur variabilité. Les essais effectués démontrent que la saponification en présence de la glycérine présente une stabilité remarquable que ne possède pas le procédé à l'alcool.

Il en résulte qu'il faut adopter de façon exclusive la méthode de saponification de Leffmann-Beam, en observant les détails suivants : saponification sur la flamme directe d'un brûleur jusqu'à clarification instantanée du liquide; addition de 90 c. c.

Digitized by Google

d'eau bouillante et de 50 c. c. d'acide sulfurique dilué à 2.5 V °/₀ avec quelques fragments de pierre ponce; relation du ballon avec le réfrigérant par un dôme ne retenant aucun liquide de condensation; distillation de 110 c. c. en trente minutes.

A. J. J. V.

BIBLIOGRAPHIE

F. Swarts (Gand). — **Cours de chimie organique.** Gand, 1906, 669 pp., avec figures [15 fr.].

La préface de l'auteur commence par ces mots : « Ce traité est destiné à servir de guide aux étudiants ayant suivi un cours universitaire de chimie minérale et qui abordent l'étude de la chimie organique. J'y ai reproduit les leçons de chimie organique que je fais à l'Université de Gand. J'ai cru devoir y ajouter l'exposé de certaines questions que le temps ne me permet pas d'aborder au cours de ces leçons, de manière à embrasser, dans ce livre, l'ensemble des matières que comporte l'étude élémentaire de la chimie organique et à permettre aux étudiants qui n'auront pas l'occasion de suivre un cours plus approfondi de compléter leurs connaissances. »

La marche du traité est la suivante : Introduction donnant quelques généralités, hydrocarbures aliphatiques et leurs dérivés, alcools, éthers, amines, acide cyanhydrique, acides gras, acétones, aldéhydes, dérivés organométalliques; composés bivalents, glycols, diamines, etc.; composés trivalents, tétra-, penta- et hexavalents. Composés cycliques, composés iso- et hétérocycliques, dérivés aromatiques. Aperçus intéressants concernant la stéréitimérie éthylénique, les diazo-composés de la série grasse, la constitution des hexoses, les explosifs, etc. A. J. J. V.

G. Devoldere (Gand). — **Analyse chimique quantitative appliquée à l'industrie.** Gand, Van Goethem, 1906, 266 pp.

Acidimétrie et alcalimétrie, iodométrie, dosage au permanganate, dosages du cuivre, du fer, du calcium, de l'ammoniaque, des acides sulfurique, chlorhydrique, carbonique et phosphorique, du potassium et du sodium; analyse des alliages, des phosphures, des fontes et des aciers, du calcaire, du ciment, des pyrites cuivreuses, des oxydes de plomb et de manganèse, de l'argile, de l'alumine, du fer chromé, es chlorures décolorants; dosage de l'azote organique; analyse de l'eau, de la houille; gazométrie; documents analytiques numériques. A. J. J. V.

Digitized by Google

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE

DE BELGIQUE

Vingtième année. — N° 10. — Octobre 1906.

COMITE CENTRAL.

Extraits du procès-verbal de la séance du 17 octobre 1906.

Présents : MM. Puttemans, vice-président, Graftiau, Lejeune, Lucion, Ch. Masson, Vandevelde et J. Wauters, secrétaire général.

Excusés : MM. Herlant, Hoton et Van Laer.

* * *

Sont admis membres effectifs :

A. — *Pour la Section de Bruxelles.*

M. **Chrysostomidès, Georges,** étudiant, 59, rue du Marché, présenté par MM. Puttemans et J. Wauters.

B. — *Pour la Section de Gembloux.*

M. **Lajeot, E.**, pharmacien militaire, rue Lucien Namèche, 30, à Namur, présenté par MM. Vassal et J. Wauters.

* * *

Le Comité vote des remerciements à M. Legros, qui a bien voulu organiser l'excursion du 10 juillet à Malines-Boom, et à MM. les directeurs de l'Usine à zinc (Société métallurgique) de Boom et de l'Usine des produits chimiques et électrochimiques d'Hemixem, qui nous ont guidés dans la visite de leurs établissements.

* * *

Il vote également des remerciements à M. Frédéric Swarts pour la belle conférence qu'il a faite à l'Assemblée générale du 29 juillet; à M. le directeur de l'École des mines et faculté polytechnique du Hainaut, qui a mis à la disposition de la Société un auditoire pour tenir cette Assemblée générale; à M. Meyer, qui nous a chaleureusement reçus à sa

Digitized by Google

faïencerie de Wasmuël, et à la Section de Mons, qui a organisé la réunion des 29 et 30 juillet à Mons.

* * *

Le Comité décide ensuite d'organiser une visite d'établissements industriels au commencement du mois de novembre.

Le Secrétaire général.
J. WAUTERS.

Ouvrages reçus.

Le Comité a reçu pour la bibliothèque les ouvrages suivants :

L'action diastasique dans les fermentations industrielles, par EM. DIEDERICH. (Librairie Jules Rousset, 1, rue Casimir Delavigne. Paris, 1906.)

O acido salicylico e a questao dos vinhos portugueses no Brazil em 1900, par A. J. FERREIRA DA SILVA. (Imprimerie de l'Université, Coïmbre, 1906.)

La médication iodique. Étude comparative de ses diverses formes et de leurs indications respectives, par J. NOÉ. (Librairie Jules Rousset, 1, rue Casimir Delavigne. Paris, 1906.)

Note sur la méthode des indices argentiques pour la recherche du coco dans les beurres, par F. JEAN. Paris, 1906.

Annales de Merck, 19e année, 1905. Darmstadt, 1906.

Les précipitines et leurs applications, par M. POZZI-ESCOT. Paris, 1907.

Méthode de sérodiagnostic par les agglutinines, par M. POZZI-ESCOT. Paris, 1906.

Les sérums immunisants, par M. POZZI-ESCOT. Paris, 1906.

Les toxines et les venins et leurs anticorps, par M. POZZI-ESCOT. Paris, 1906.

Mécanique chimique, par M. POZZI-ESCOT. Paris, 1906.

Phénomènes de réduction dans les organismes, par M. POZZI-ESCOT. Paris, 1906.

Précis de chimie physique, par M. POZZI-ESCOT. Paris, 1906.

Considérations sur le mécanisme d'acclimatation des levures à l'acide sulfureux, par M. POZZI-ESCOT. Paris, 1906.

Tous ces ouvrages sont publiés par la librairie Jules Rousset, 1, rue Casimir Delavigne, à Paris.

Compte rendu de la Commission internationale d'analyses au VIe Congrès international de chimie appliquée, tenu à Rome en 1906, par LUNGE. (Zürcher et Furrer, éditeurs, Zurich.)

Digitized by Google

Rapport sur les travaux du laboratoire d'analyses de l'État, à Louvain, pendant l'exercice 1905, par J. Graftiau. Bruxelles, 1906.

Sur la recherche du sang par les procédés chimiques, par M. Willenz, Paris, 1906.

Zur Behandlung der Messgeräte auf dem VI Internationalen Kongress für angewandte Chemie zu Rom 1906, par H. Göckel.

Schewefelbestimmung im Pyrit, par F. Raschig. Ludwigshafen, 1906.

Étude sur le rôle des matières premières dans la fabrication du demi-cristal, par C. Duvivier. Liége, 1906.

Diastatic catalysis of peroxide of hydrogen applied to malt analysis, par H. Van Laer. Londres, 1906.

Commentaire médical de la pharmacopée belge Ed. III, par R. Ledent et H. Pommerenke. Liége et Bruxelles, 1906.

Avogadro and Dalton. The Standing in Chemistry of their Hypotheses, par Andrew Meldrum. (Librairie James Thin, 54 et 55, South Bridge. Édimbourg, 1906.)

Jahresbericht über die Fortschritte in der Lehre von den Gärungs-Organismen, par Alfred Koch. 14e année, 1903. (Librairie S. Hirzel. Leipzig, 1906.)

Le salpêtre et les explosifs. Les phosphates et les engrais. Les phosphores et les allumettes, par H. Pécheux. (Librairie J.-B. Baillière et fils, 19, rue Hautefeuille. Paris, 1906.)

Rapport de l'Administration des monnaies de Belgique, 6e année, 1905. Bruxelles, 1906.

Journal of the Institute of commercial research in the Tropics. Liverpool University. Janvier-avril et septembre 1906.

La pratique des essais commerciaux. Matières minérales, par Halphen et Arnould. (Librairie J.-B. Baillière, 19, rue Hautefeuille. Paris, 1906.)

Rapport sur les travaux du laboratoire provincial de Roulers pendant l'année 1905, par J. Van den Berghe. Bruges, 1906.

Technologie et analyse chimique des huiles, graisses et cires, par J. Lewkowitsch. Traduit de la 3e édition anglaise par E. Bontoux. Tome I. (Librairie H. Dunod et E. Pinat, 49, quai des Grands-Augustins. Paris, 1906.)

Les cartes agronomiques, par J. Graftiau. Gand, 1905.

Ueber die Zusammensetzung von Samenrübentrieben und von Rübenkeimlingen, par Ottokar Fallada. Vienne, 1906.

Ueber einen aus Melasse gewonnenen blauen Farbstoff, par F. Schubert. Vienne, 1906.

Digitized by Google

SECTION DE LIÉGE.

Séance du 5 avril 1906.

La séance est ouverte à 8 1/4 heures, sous la présidence de M. **Schoofs**, président.

Présents : MM. Bartholomé, Capelle, Dechaineux, de Koninck, Ghysen, Gillet, Groffier, Grosjean, Hassreidter, Huybrechts, Legrand, Léonard, Noaillon, Olivier, Pommerenke, Raymond, E., Raymond, J., Rouma, Sambon, Wirth et Hairs, secrétaire.

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et adopté sans observation.

M. de Koninck prend ensuite la parole pour exposer brièvement le *Dosage du soufre et de l'acide carbonique dans le gaz d'éclairage,* en nous faisant part de quelques remarques personnelles.

Bien que le soufre existe sous divers états dans le gaz d'éclairage, il suffit en général de le doser globalement en brûlant le gaz et amenant par oxydation l'anhydride sulfureux formé à l'état d'acide sulfurique. Par suite de la teneur relativement faible du gaz convenablement purifié en produits sulfurés, il est nécessaire d'opérer sur un volume assez considérable, 50 litres au moins.

Après avoir établi les conditions dans lesquelles se fait, en vue du dosage qui nous occupe, la combustion du gaz, M. de Koninck nous montre l'appareil le plus usité pour cette opération, celui de Dretsschmidt. Il comporte en résumé un compteur très exact, un brûleur dans lequel se fait la combustion du gaz et qui est alimenté au moyen d'air purifié par son passage sur de la potasse, et enfin une série de condenseurs renfermant une solution de carbonate potassique et du brome.

M. de Koninck a remarqué que l'oxydation du soufre est presque totale dès le passage dans le premier flacon des produits de la combustion.

La proportion d'anhydride carbonique du gaz d'éclairage n'est pas non plus bien élevée (à Liége, elle n'atteint pas 1 1/2 %). Elle s'exprime généralement en volume et peut se déterminer de deux manières :

Un premier procédé, gazométrique, consiste à condenser CO^2 par la potasse et à évaluer le volume de gaz restant. Cette opération se pratique assez aisément à l'aide d'un appareil déjà ancien, celui de Rudorff, qui est basé sur le mesurage du volume d'une solution de potasse que réclame l'absorption de CO^2.

Digitized by Google

Une cause d'erreur inhérente à ce procédé résulte de la présence dans le gaz d'une petite quantité de benzol, qui se condense peu à peu.

La seconde méthode pour le dosage de l'anhydride carbonique repose sur son absorption par l'hydrate barytique. Jusqu'ici, elle semble encore assez imparfaitement étudiée, surtout en ce qui concerne la condensation du gaz, qui exige des appareils très perfectionnés.

La parole est donnée à **M. Noaillon**, qui désire présenter quelques observations en réponse à la communication de M. Hassreidter sur l'*Analyse des blendes grillées*.

Dans cette communication, M. Hassreidter a dit que pour juger si une blende est plus ou moins bien grillée, il suffit de doser le soufre qui reste à l'état de sulfure et le soufre à l'état de sulfate de zinc, ces deux états du soufre étant les seuls qui, selon lui, peuvent être nuisibles dans le traitement métallurgique de la blende.

Pour doser le soufre à l'état de sulfate de zinc, M. Hassreidter se contente de traiter la blende grillée par l'eau et de doser le zinc contenu dans le liquide; il en déduit le soufre.

M. Noaillon ne croit pas que par ce simple traitement par l'eau on obtienne tout le soufre combiné au zinc, car pendant le grillage le sulfate de zinc formé, se trouvant en présence d'une grande masse d'oxyde de zinc, doit, au moins en partie, se transformer en sulfates basiques qui sont insolubles.

La formation de ces sulfates basiques ayant été déclarée douteuse par M. Hassreidter, M. Noaillon a fait l'expérience suivante :

Il prend 10 grammes de blende grillée, y ajoute une solution de sulfate de zinc contenant 0gr5 de métal et dessèche le tout à 150°. Après refroidissement, il épuise par l'eau et dose le zinc dans le liquide. Il ne trouve plus que 0gr22 de métal.

Donc 0gr28 de zinc, à l'état de sulfate, ont été transformés en sulfates basiques par une simple dessiccation à 150°.

Or, pendant le grillage industriel, les conditions sont encore plus favorables à la formation des sulfates basiques et on est fondé à croire qu'une notable portion du sulfate de zinc formé se transforme en sulfates basiques et que, par conséquent, le traitement par l'eau de la blende grillée peut n'extraire qu'une faible partie du soufre combiné au zinc.

M. Noaillon ne croit donc pas que la méthode décrite par M. Hassreidter permette de juger le grillage d'une blende. Il fait aussi ses réserves sur l'action des autres états du soufre pour le traitement ultérieur des minerais.

M. Hassreidter répond en quelques mots que, sans contredire les expériences de M. Noaillon, il maintient que les chiffres fournis par

Digitized by Google

la méthode d'analyse qu'il a indiquée constituent un minimum plus rapproché de la réalité que les résultats obtenus par tout autre procédé.

M. Noaillon dit ensuite quelques mots de la *Méthode d'analyse des minerais de zinc* de Nissenson, qui doit être soumise au prochain Congrès de Rome. Pas plus que de nombreux spécialistes, M. Noaillon n'est partisan de cette méthode, et il donne lecture de la note qu'il compte présenter au Congrès pour obtenir que celui-ci ne se prononce pas définitivement et désigne une commission chargée de l'étude de cette question si importante.

La séance se termine par une causerie de M. **Bartholomé** S'aidant de nombreux documents recueillis lors d'une campagne sucrière dans une des plus importantes usines du pays, M Bartholomé fait ressortir le rôle capital que joue le chimiste dans cette industrie.

La séance est levée à 10 $^1/_2$ heures.

Le Secrétaire,
EUG. HAIRS.

SECTION DE LIÉGE.

Séance du 14 juin 1906.

La séance est ouverte à 8 $^1/_4$ heures, sous la présidence de M. **Schoofs**, président.

Présents : MM. Colard, Ghysen, Groffier, Huybrechts, Legrand, Nepper, Noaillon, Petermann, Raymond, E., Raymond, J. et Hairs, secrétaire.

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et adopté.

Le Secrétaire donne ensuite lecture d'une note relative à l'analyse des blendes grillées, que lui a fait parvenir M. **Hassreidter** et dans laquelle il discute la valeur des objections faites par M. Noaillon au procédé récemment indiqué par lui pour le *Dosage du soufre nuisible dans la blende.*

Cette note est ainsi conçue :

« Les essais faits par M. Noaillon quant à la formation de sulfate basique de zinc en évaporant à siccité de la blende grillée additionnée d'une solution de sulfate de zinc, en chauffant à 150° C. le produit de l'évaporation et en dosant dans l'extraction aqueuse du résidu le sulfate soluble dans l'eau, ne nous apportent aucunement un éclaircissement sur le problème qui nous occupe.

» Non seulement ces essais n'ont aucun rapport avec la question de savoir si le produit final du grillage industriel contient oui ou non

Digitized by Google

du sulfate basique de zinc, mais les conditions dans lesquelles les essais ont été exécutés par M. Noaillon ne sont nullement conformes au mode opératoire préconisé par moi et qui consiste à extraire tout simplement le $ZnSO_4$ par digestion avec de l'eau de la blende grillée, sans concentration du liquide, sans évaporation et sans chauffer le résidu à 150° C.

» Je n'ai jamais préconisé, ni verbalement devant la Section de Liége, ni par écrit dans la *Zeitschrift für angewandte Chemie*, un mode opératoire pareil ou semblable à celui dont parle M. Noaillon dans ses essais; je constate seulement que les conditions dans lesquelles notre confrère s'est placé sont de nature à *favoriser* la formation de sulfates basiques.

» J'ai dit dans la *Zeitschrift für angewandte Chemie*, t. XIX, n° 4 : « On extrait dans un matras jaugé de 250 c. c. environ, 25 grammes » de blende grillée au moyen d'eau tiède; après refroidissement, on » remplit jusqu'au trait de jauge, on filtre et on dose le zinc dans » 200 c. c. du filtrat. »

Je me réserve de revenir sur cette question et de faire part à la Section si dans les conditions précitées il y a formation de sulfate basique en proportion notable.

Après quelques mots de M. **Noaillon**, qui regrette l'absence de M. Hassreidter, la Section émet le vœu de voir reporter à une séance ultérieure l'examen de cette question.

M. **Noaillon**, qui s'est rendu au Congrès de Rome, a bien voulu accepter de nous donner un aperçu des travaux — et des réjouissances — de cette assemblée. Sa causerie, pleine d'humour et émaillée de remarques piquantes, obtient un vif succès et termine très agréablement la réunion, qui est levée à 10 1/4 heures.

Le Secrétaire,
EUG. HAIRS.

SECTION DE LIÉGE.

Séance du 18 octobre 1906.

La séance est ouverte à 8 1/4 heures, sous la présidence de M. **Huybrechts**, vice-président, qui remplace M. Schoofs, empêché d'assister à la réunion.

Présents : MM. Beyne, Colard, de Koninck, Ghysen, Gillet, Grosjean, Laoureux, Noaillon, Pommerenke, Sambon, Wirth et Hairs, secrétaire.

Après lecture et approbation du procès-verbal de la dernière séance, la parole est donnée à M. **Gillet**.

Digitized by Google

Reprenant une excellente coutume, avec laquelle nous regrettions de l'avoir vu rompre quelque temps, M. Gillet nous met, autant que possible, au courant des dernières nouveautés chimiques.

Dans une causerie très écoutée, M. Gillet résume clairement, en y ajoutant souvent des considérations personnelles, les nombreux travaux qui ont récemment agrandi le domaine de la chimie générale.

M. le Président remercie l'orateur et donne la parole à **M. Pommerenke**, qui présente un petit ouvrage qu'il vient de publier en collaboration avec le Dr **Ledent**, intitulé : *Commentaire médical de la pharmacopée belge Ed. III* et dans lequel les auteurs établissent un parallèle entre l'édition de 1885 et celle qui va prochainement entrer en vigueur.

Écrit spécialement pour les médecins et rédigé avec beaucoup de méthode et de clarté, cet ouvrage sera consulté avec fruit par les praticiens. Il leur permettra d'éviter les graves mécomptes qui pourraient résulter des changements apportés à la composition de nombreux médicaments et qui en modifient l'activité et la valeur thérapeutique.

La séance est levée à 10 heures

Le Secrétaire,
EUG. HAIRS.

SECTION DE CHARLEROI.

Séance du 1er septembre 1906.

La séance est ouverte à 7 1/2 heures, sous la présidence de **M. Lecocq**, remplaçant M. Hanappe qui s'excuse de ne pouvoir assister à la réunion.

Présents : MM. A. Clausset, S. Bernus et H. Vandervoort, secrétaire.

Après lecture et approbation du procès-verbal de la dernière séance, la parole est donnée à **M. Clausset**, qui a choisi pour objet de sa communication l'*Analyse industrielle des gaz.* (Voir p. 335.)

Bien que ce travail, à la demande des auditeurs, doive paraître *in extenso* au *Bulletin*, disons dès maintenant qu'il résulte de cette communication des plus intéressantes et des plus pratiques certaines modifications très ingénieuses que M. Clausset a apportées dans la façon de faire les prises de gaz et d'en exécuter rapidement les analyses.

M. le Président, après avoir remercié et félicité M. Clausset, lève la séance à 8 3/4 heures.

Le Secrétaire,
H. VANDERVOORT.

Digitized by Google

SECTION DE BRUXELLES.

Séance du 17 octobre 1906.

Présidence de **M. Ch. Masson**, vice-président.

Présents : Mlles Van Duuren et R. Dalebroux, MM. Catala, Crismer, Chavanne, Fürstenhoff, Ghysen, Goldschmidt, Granzella, Herzen, Mainsbrecq, Pauwels, Puttemans, Robert, A. Schoonjans, Vandam, Wiskemann et Dony, secrétaire.

M. le Secrétaire donne lecture du procès-verbal de la séance antérieure.

M. Robert Goldschmidt, revenant sur la communication faite en son nom à cette séance (18 juillet) et relative à un *Procédé instantané de galvanostégie* par badigeonnages à l'aide d'un pinceau connecté à une source d'électricité, indique que ce procédé convient surtout pour des matériaux de grandes dimensions.

MM. Herzen, Goldschmidt et **Dony** échangent quelques vues sur le point de savoir si par un tel dispositif l'appauvrissement de l'électrolyte et la polarisation sont ou non à craindre.

M. Wauters fait un *Exposé rétrospectif des lois, arrêtés royaux et circulaires ministérielles concernant le commerce des beurres en Belgique* et qui se sont succédé depuis 1890 ; il ajoute qu'il n'est pas étonnant que les magistrats se perdent au milieu de toutes ces dispositions si souvent modifiées et rendent quelquefois des jugements en contradiction avec l'esprit de la loi.

Il signale notamment un jugement du tribunal correctionnel de Mons, acquittant un prévenu et qui peut se résumer comme suit : L'article 4 de la loi du 12 août 1903 et l'article 2 de l'arrêté royal du 21 novembre 1904 ont fixé ce que c'est qu'un beurre pur ; tous les beurres qui donnent à l'analyse les chiffres insérés dans l'arrêté royal doivent être déclarés purs et les méthodes analytiques non inscrites dans cet arrêté royal ne peuvent servir à établir qu'un beurre est falsifié.

M. Wauters montre quelles seraient les conséquences d'une pareille jurisprudence :

Tous les beurres à haut titre en acides volatils pourraient être falsifiés impunément même avec de la margarine renfermant de l'huile de sésame et de la fécule de pomme de terre.

La falsification au moyen du beurre de coco deviendrait légale, puisque l'introduction de cette substance dans le beurre ne rend anormal, au sens de l'arrêté royal, que le seul indice d'acides volatils

Digitized by Google

solubles, alors que tous les autres indices restent normaux ; or, on sait que l'arrêté royal considère comme ayant des caractères anormaux les beurres qui, en même temps qu'un indice d'acides volatils solubles inférieur à 28, ont un autre chiffre analytique insuffisant.

M. Wauters montre par des chiffres l'exactitude de ce qu'il avance.

	Chiffres de l'arrêté royal.	Beurre pur à indices élevés.	Beurre précédent avec 15 % de margarine.	Beurre de coco pur.
Indice d'acides volatils solubles	Au moins 28.	33	28.2	10
Température critique de dissolution dans l'alcool.	Au plus 57.	52	56	34
Densité à 100°	Au moins 0.865.	0.867	0.866	0.870
Acides gras insolubles . . .	Au plus 88.5.	87	88.2	86.0
Indice de saponification . . .	Au moins 222.	230	225	260
Indice de réfraction Abbé-Zeiss	Au plus 44.	41	42.4	34

L'interprétation donnée à la loi par le tribunal de Mons n'était pas exacte, mais les termes employés par le législateur pouvaient certainement prêter à confusion.

La Cour d'appel a cassé le jugement en disant que les articles visés n'étaient plus applicables lorsque l'analyse pouvait révéler avec certitude la falsification et que celle-ci pouvait être prouvée par des procédés autres que ceux relevés dans l'arrêté royal.

Cette communication est suivie d'une discussion à laquelle prennent part MM. **Wauters, Crismer** et **Schoonjans.**

Le Secrétaire,
O. Dony.

Digitized by Google

TRAVAUX ORIGINAUX

Sur l'analyse industrielle des gaz,

par A. CLAUSSET.

(Communication faite à la Section de Charleroi, le 1er septembre 1906.)

Les chimistes industriels qui ont eu à s'occuper d'analyses de gaz d'une manière suivie, comme contrôle d'une batterie de nombreux gazogènes, par exemple, savent ce qu'il en coûte d'ennuis et de pertes de temps lorsqu'on n'a pas à sa disposition une installation bien comprise et des appareils sûrs et bien construits.

Des désagréments multiples attendent déjà le chimiste dès l'échantillonnage.

On ne peut, en effet, dans le cas qui nous occupe, effectuer les prises d'échantillons en aspirant le gaz directement dans la burette d'analyse, comme le préconise Fischer. L'usage de ce système nécessiterait un grand nombre d'opérateurs pour l'obtention d'un contrôle suffisamment complet.

Les flacons aspirateurs de Campredon ne sont guère meilleurs, pas plus d'ailleurs que les flacons aspirateurs quelconques en général, et cela parce qu'ils sont remplis de gaz ou bien trop rapidement, — ils offrent alors les inconvénients de l'aspiration directe dans la burette, — ou bien lentement, — dans ce cas ils ne donnent pas encore un échantillon moyen, l'écoulement n'étant pas d'intensité constante pendant toute sa durée.

Ces méthodes sont du reste excellentes lorsqu'on n'a à faire que quelques essais isolés ou simplement le contrôle d'un seul appareil, mais pour le cas spécial que je vise, c'est-à-dire le contrôle permanent, par un seul chimiste, d'une installation importante de gazogènes, on ne peut songer à les appliquer. Il faut, dans ce cas, effectuer à chaque gazogène ou groupe de gazogènes une prise d'échantillon de longue durée,

Digitized by Google

représentant la composition moyenne du gaz pendant toute la durée de la prise.

Si, pour obtenir ce résultat, on veut aspirer le gaz à analyser dans un gazomètre spacieux, à cloche et contrepoids réglé, la moindre modification dans l'allure du gazogène, sous le rapport de la pression, en précipite ou en arrête le mouvement.

On pourrait, il est vrai, employer un grand flacon aspirateur de Mariotte. En établissant convenablement la dépression dans le flacon, cet appareil donnerait effectivement une aspiration constante dans un temps donné, mais si le mélange de gaz à analyser renferme des éléments solubles dans l'eau, comme c'est le cas pour l'acide carbonique, ceux-ci se dissoudront en partie et les résultats seront faussés, comme le prouve l'expérience suivante :

ÉCHANTILLON DE GAZ aspiré d'un canal de cheminée dans un grand flacon de Mariotte pendant deux heures.	ÉCHANTILLONS DU MÊME GAZ aspirés directement dans la burette d'analyse, de dix en dix minutes, pendant le même laps de temps.
Proportion de CO_2 :	*Proportions de* CO_2 :
15.5 %	16.4 %
	16.2
	15.8
	16.0
	15.8
	16.7
	15.8
	15.8
	16.0
	16.0
	16.1
	16.3
	Proportion moyenne : 16.1 %

L'eau du flacon avait donc absorbé 16.1 — 15.5 = 0.6 % de CO_2.

En ce qui concerne l'analyse proprement dite, l'appareil classique d'Orsat, si l'on doit fournir beaucoup de résultats en peu de temps, ne peut être considéré comme un bon outil. En effet, lorsqu'il s'agit de doser l'oxyde de carbone, par exemple, avec une solution de chlorure cuivreux quelque peu usagée, il nécessite un nombre fastidieux de mouvements de va-et-vient du gaz de la burette à la pipette et vice versa, sans

Digitized by Google

compter que cette absorption est rarement complète dans ces conditions.

On peut s'en rendre compte en faisant passer le reste du gaz, après un grand nombre de voyages, dans un tube capillaire renfermant des fibres d'asbeste imprégnées de palladium en mousse et chauffé très légèrement. Après ce traitement, le gaz renferme presque toujours de l'acide carbonique qui ne peut évidemment provenir du méthane, celui-ci étant incombustible à cette basse température.

Désagréable aussi est le petit accident qui est provoqué par l'effet d'une malencontreuse gouttelette d'eau survenue inopinément lorsqu'on veut effectuer le dosage de l'hydrogène, au contact de l'asbeste palladié, dans le petit tube dont il vient d'être question.

Les appareils à combustion actionnés par des piles ne sont guère d'un emploi pratique, à cause de l'instabilité de ces générateurs de courant très rapidement épuisés.

La burette de Bunte exige des manipulations nombreuses et de grandes quantités de réactifs.

Les appareils de Hempel sont meilleurs, mais ils présentent encore les mêmes inconvénients que les précédents en ce qui concerne l'oxyde de carbone et surtout les combustions.

Bref, tous ces appareils, tels que les fournit le commerce, donnent beaucoup de tablature à ceux qui doivent en faire un usage intensif. Ils exigent en outre (sauf, dans une certaine mesure, l'appareil de Hempel) un temps trop long pour une analyse quelque peu complète d'un gaz, ce qui fait toujours perdre beaucoup d'intérêt aux résultats obtenus et exige, de plus, un personnel nombreux lorsqu'on doit effectuer un grand nombre d'essais.

Après donc avoir éprouvé moi-même bien des déconvenues dans la pratique de ces sortes d'essais et avoir essayé la plupart des systèmes de prise d'échantillons et des appareils d'analyse, je me suis combiné un matériel qui me donne maintenant entière satisfaction et me permet de travailler avec célérité et toute sécurité au point de vue des résultats. Voici comment :

Échantillonnage. — Pour la prise d'échantillon, qu'il s'agit d'avoir uniformément répartie sur un temps plus ou moins long, j'emploie un grand flacon, en forme d'ampoule, à deux tubulures, l'une supérieure, d'environ 25 millimètres de diamètre, et l'autre inférieure, étirée en ajutage (fig. 1).

Le flacon est entouré d'un treillis en fil de fer (non représenté au croquis pour ne pas compliquer celui-ci), surmonté d'une petite anse pour la suspension de l'appareil.

Digitized by Google

Voici d'ailleurs la description du flacon :

F est l'ampoule d'environ 6 litres (qu'on peut, bien entendu, choisir de n'importe quelle contenance nécessitée par les besoins).

b, bouchon en caoutchouc à deux trous.

t, tube d'aspiration en caoutchouc, fixé sur un tube en verre traversant le bouchon. Le tube en verre s'arrête à quelques millimètres en dessous du bouchon et est taillé en biseau.

Le tuyau en caoutchouc peut être fermé par la pince *p*.

o, tube en verre recourbé à angle droit et portant un bout de tuyau en caoutchouc fermé par un bout d'agitateur. Il sert à la purge de l'appareil.

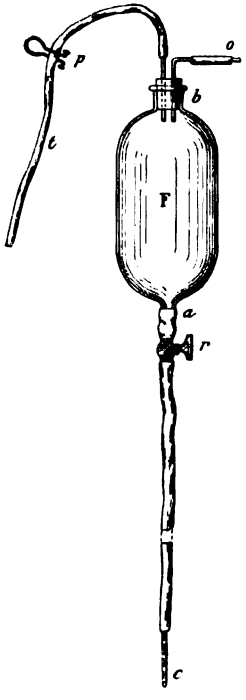


Fig. 1.

a, ajutage continué par un robinet *r*, en métal, auquel il est réuni par un bout de tuyau en caoutchouc. Ce robinet est lui-même continué par un tuyau en caoutchouc long de 1 à 2 mètres, terminé par un bout de tube en verre capillaire *c*.

Par suite de la grande distance entre l'orifice du tube capillaire d'écoulement *c*, qui, naturellement, doit pendre librement, et le niveau du liquide dans le flacon F, l'intensité de l'écoulement peut être considérée comme constante pendant toute sa durée. Par suite également de cette grande différence de niveau, les variations dans le régime du gazogène, sous le rapport de la pression, variations qui ne sont jamais bien étendues, sont tout à fait négligeables.

L'appareil ainsi constitué est un bon gazomètre à écoulement, qui peut être abandonné à lui-même, sans surveillance, pendant un temps relativement long dont la durée est, en tous cas, réglable à volonté au moyen de bouts de tubes capillaires convenablement appropriés. On le remplit d'eau sur laquelle on fait surnager une couche d'huile minérale, à point d'inflammation élevé, pour isoler les gaz de la masse d'eau. Il faut bien se garder d'employer le pétrole à cette fin, car celui-ci abandonne facilement au gaz des hydrocarbures volatils qui viennent ensuite augmenter la teneur en éléments combustibles.

Le flacon est ainsi prêt à l'emploi. On le suspend à la hauteur nécessaire, près du tuyau de prise de gaz établi à demeure dans la conduite du gazogène, et il est mis en communication avec celui-ci au moyen du

Digitized by Google

tube *t*. Après purge des tuyaux, on ouvre le robinet *r* et le système est abandonné à lui-même.

Au bout du temps voulu, dont on peut régler la durée comme il est indiqué plus haut, le flacon d'aspiration se trouve rempli d'un échantillon de gaz qui peut être considéré comme moyen. On en fait alors l'analyse, mais auparavant on remplace le flacon rempli de gaz par un

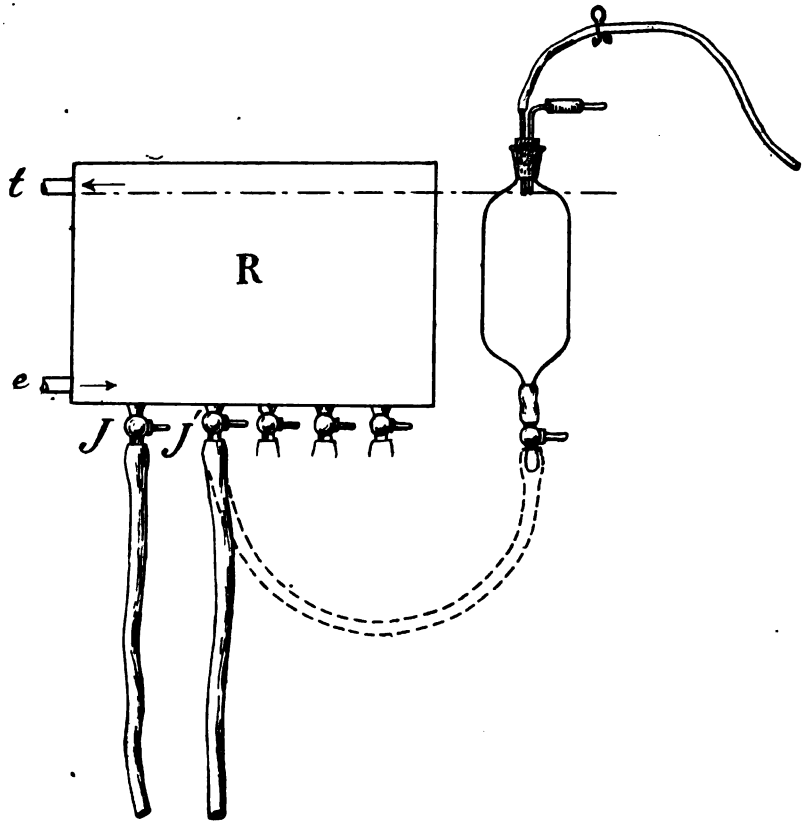


Fig. 2.

autre rempli d'eau, lequel fonctionnera régulièrement pendant qu'on aura tout le temps nécessaire pour effectuer cette analyse, et d'autres encore de gaz pris aux autres collecteurs de la même manière.

Pour contrôler ainsi cinq ou six batteries de gazogènes, j'utilise un certain nombre de ces flacons dont plusieurs sont toujours prêts à l'emploi.

C'est en appliquant ici un moyen rationnel de remplissage de ces

Digitized by Google

flacons que j'arrive à les préparer sans perte de temps, le travail se faisant, en quelque sorte, automatiquement de la manière suivante :

J'ai fait construire un réservoir en zinc assez spacieux, à niveau constant, qui est mis en communication avec la conduite d'eau du laboratoire (fig. 2).

Ce réservoir a la forme d'une caisse R ; il est alimenté en *e* et possède un trop-plein en *t*. Il porte à sa partie inférieure une série d'ajutages à robinets *j* garnis de tuyaux en caoutchouc.

Le flacon d'aspiration est-il rempli de gaz prêt à l'analyse, je le suspends à un barreau portant une série de crochets, disposé au-dessus du réservoir et un peu en avant, et dont la hauteur est exactement calculée de façon que le niveau dans le réservoir soit dans le même plan que le niveau supérieur de l'huile dans le flacon supposé rempli. Je mets ensuite en communication le tuyau en caoutchouc du réservoir avec l'ajutage inférieur du flacon, en ayant soin, bien entendu, d'expulser l'air inclus.

De cette manière, lorsque l'analyse est terminée, je puis abandonner le système à lui-même et passer à une autre analyse sans aucune perte de temps ; le flacon se remplit exactement sans que j'aie à m'en occuper et, lorsque je dois le réemployer à une nouvelle prise de gaz, il ne me reste qu'à fermer les robinets et à enlever le tuyau du réservoir.

Analyse. — Par des essais préliminaires, j'ai su dans quelles limites le gaz à contrôler pouvait changer de composition et je me suis basé là-dessus pour faire construire une burette spéciale de mesure (fig. 3).

Cette burette est disposée comme le montre le croquis ci-contre.

Elle a une capacité de 150 c. c. La partie *ab* jauge exactement 100 c. c. et elle est graduée en cinquièmes de centimètre cube de *a* vers *d*, *d* correspondant à 34 c. c. La partie *ac* jauge 50 c. c. ; elle est graduée en cinquièmes de centimètre cube de *c* vers *a*, de sorte que *a* correspond au zéro de la graduation supérieure et au 50 de la graduation inférieure.

La burette est naturellement en communication avec un flacon de niveau *f* et elle est soutenue par un support *ad hoc*. La partie supérieure en *b* est capillaire et porte un bout de tuyau en caoutchouc, fermé par une pince. La burette est, en outre, entourée d'une chemise d'eau pour éviter les changements brusques de température.

Pour l'analyse, j'emploie les pipettes de Hempel disposées comme je l'indiquerai tantôt.

Le gaz à analyser étant aspiré dans la burette, j'en mesure exactement

Digitized by Google

100 c. c., à la pression atmosphérique, entre les marques *a* et *b*. Cela étant, j'absorbe l'acide carbonique dans la pipette à potasse caustique. Pour l'oxyde de carbone, j'emploie deux pipettes de Hempel. Dans la première est une solution de chlorure cuivreux acide qui peut être un peu usagée et dans laquelle la plus grande partie de CO est absorbée. Dans la seconde pipette se trouve une solution identique, mais toujours relativement franche, celle-ci, qui sert pour l'absorption des quelques centimètres cubes de CO que la solution précédente a laissés dans le gaz. L'énergie d'absorption de cette seconde solution permet de parfaire le dosage de CO en quelques instants.

Lorsque l'efficacité de la première solution se ralentit sensiblement, je la jette et la remplace par une liqueur fraîche, et cette pipette sert alors pour achever le dosage, tandis que l'autre, destinée jusque maintenant à ce dernier usage, devient la solution de premier emploi. C'est de cette manière que la seconde solution est toujours pour ainsi dire fraîche, et cette combinaison me permet d'opérer rapidement tout en assurant le dosage parfait de CO.

Pour le dosage de l'hydrogène et du méthane réunis, je me sers de la pipette de Hempel-Winckler à fil de platine. Mais pour assurer le bon fonctionnement de l'appareil pendant longtemps, je choisis un fil de platine relativement gros (3 à 4 dixièmes de millimètre) et je le porte à l'incandescence par le courant électrique de la distribution de l'usine, au moyen d'un rhéostat très simple constitué par l'intercalation d'un certain nombre de lampes à incandescence dans le circuit, nombre que je puis augmenter ou diminuer, d'après la disposition du tableau [1].

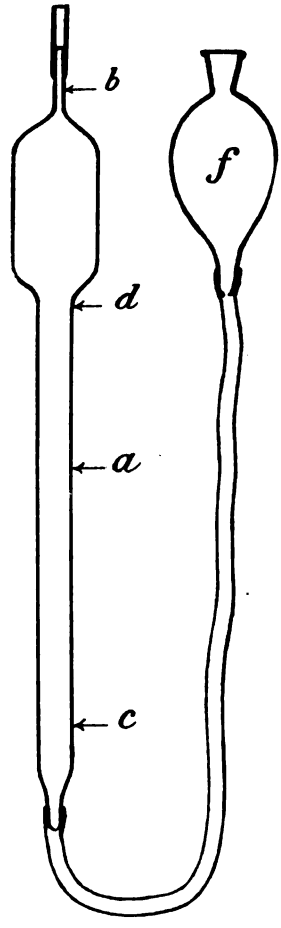


Fig. 3.

[1] Voir L. Herlant, *Emploi du courant d'une distribution d'éclairage électrique dans l'analyse électrochimique.* (Bull. de la Soc. chim. de Belgique, n° 6, juin 1904.).

Digitized by Google

Je puis ainsi régler exactement et aisément la température du fil de platine et j'évite l'emploi des piles susceptibles de se déranger ou de s'épuiser promptement. J'ai donc à ma disposition un appareil robuste et offrant toute garantie au point de vue du bon fonctionnement.

Pour faire apprécier nettement l'avantage que procure l'emploi de la burette décrite plus haut, je vais appliquer un exemple.

Supposons un gaz ayant la composition ci-après :

$$CO_2 = 5\ \%$$
$$CO = 25\ \%$$
$$H_2 = 10\ \%$$
$$CH_4 = 5\ \%$$
$$Az_2, \text{ etc.} = 55\ \%$$

Après avoir fait passer le gaz successivement dans les pipettes à potasse et à chlorure cuivreux, il reste 70 c. c. Je les chasse dans la pipette à combustion Hempel-Winckler et les y enferme. A ce moment, la burette est pleine d'eau. J'y aspire 80 c. c. d'air, c'est-à-dire jusque la marque 20 c. c. de la graduation supérieure, ce qui fait donc 70 + 80 = 150 c. c., équivalant à la contenance totale de la burette. Je mets alors en communication la burette et la pipette, je porte le fil à l'incandescence et j'introduis doucement l'air comburant dans les gaz combustibles. Par ce moyen, ceux-ci brûlent lentement et sans explosion. Après avoir fait voyager deux ou trois fois le mélange des gaz de la pipette à la burette et vice versa, j'interromps le courant et ramène les gaz dans le tube mesureur. La contraction vient se chiffrer directement dans la graduation de la partie inférieure de la burette. Supposons cette contraction égale à C.

J'absorbe maintenant l'acide carbonique formé par la combustion du méthane et dont le volume, comme on sait, est précisément égal au volume de celui-ci. Je ramène le gaz dans la burette, toujours graduation inférieure, et je constate une nouvelle contraction C^1.

Dans l'occurrence, C = 25 c. c. et C^1 = 30 c. c.

Je pose :

$$CH_4 = C^1 - C = 30 - 25 = 5 \text{ c. c. ou } 5\ \%.$$

$$H_2 = \frac{(C - 2CH_4)2}{3} = \frac{(25 - 10)2}{3} = 10 \text{ c. c. ou } 10\ \%.$$

J'obtiens donc ainsi rapidement la composition du gaz, car, par l'usage de cette burette, j'évite une manipulation supplémentaire et une complication de calcul nécessitées par l'obligation qu'on a, avec les

Digitized by Google

burettes de 100 c. c. ordinaires, de rejeter une grande partie du reste gazeux après absorption de CO_2 et CO, afin d'avoir assez de place dans la burette pour y introduire l'oxygène, sous forme d'air, dont un grand volume est nécessaire à la combustion. J'ai encore, par le fait même, plus de chances d'obtenir des résultats exacts relativement aux lectures.

Avec l'installation complète, telle que je viens de la décrire, on peut obtenir des résultats suffisamment exacts pour la pratique, dans le minimum de temps. (Il faut environ vingt minutes pour exécuter l'analyse.) Elle permet à un chimiste, aidé d'un garçon de laboratoire pour la manipulation des flacons de prise d'échantillons, d'assurer le contrôle permanent d'une installation importante de générateur à gaz.

Sur l'autoépuration des eaux de rivière,

par A. J. J. VANDEVELDE et F. LEPERRE.

(Communication du laboratoire de la ville de Gand.)

Dans un travail antérieur (1), nous avons fait l'étude de l'autoépuration des eaux du canal de Schipdonck, et des eaux de l'Escaut et de l'Espierre; cette étude a surtout servi à démontrer que la canalisation pour favoriser la navigation et l'accélérer est en contradiction avec l'autoépuration des eaux. Au cours de l'année 1905, nous avons effectué, au sujet de l'eau de rivière, à Gand, une longue série d'expériences, non seulement dans le but de vérifier si le principe énoncé plus haut était exact, mais aussi de rechercher à quel point du réseau se trouve le maximum de l'infection des eaux.

Un travail de Kiskalt (2), paru récemment, ainsi que l'idée fausse répandue dans le public que les barrages constituent le moyen le plus efficace pour épurer les eaux, nous a conduits à publier aujourd'hui le résumé de nos expériences.

---

(1) *Die Selbstreinigung der Flüsse.* (Ber. V. Intern. Kongr. angew. Chem., Berlin, 1903-1904, III, p. 977.)

(2) *Die Verunreinigung der Lahn und der Wieseck durch die Abwässer der Stadt Giessen, mit besonderer Berücksichtigung der Brauchbarkeit der üblichen Methoden zur Untersuchung von Flussverunreinigungen.* (Zeit. Hyg., 1906, 53, Heft 2.)

Digitized by Google

Le réseau aqueux de Gand s'est parfaitement bien prêté à établir une fois de plus que la division des cours d'eau et leurs sinuosités sont favorables à l'autoépuration. Au confluent de l'Escaut et de la Lys, la ville est en outre reliée avec l'extérieur par deux canaux, celui de Terneuzen et celui de Bruges; dans tout le réseau aqueux, qui est très étendu, le courant est considérablement ralenti, ce qui permet aux fermentations de s'accomplir dans des conditions très avantageuses.

A diverses époques, nous avons prélevé le même jour à treize endroits différents des échantillons d'eau que nous avons examinés au point de vue du chlore, de la quantité des matières organiques, totales, solubles et insolubles. Voici ce qu'il nous a été donné de constater dans la période du 25 au 31 janvier 1905 et de mai à décembre de la même année, une fois par mois.

I. Eau du Haut-Escaut prélevée au pont de Strop : le courant se dirige presque toujours vers la ville; il se dirige vers l'amont le 31 janvier 1905. Le chlore au litre est de 0gr0426 à 0gr0568; la quantité de permanganate de potassium réduit s'élève au litre, avant filtration de 0gr02011 à 0gr04298, après filtration de 0gr01314 à 0gr03792.

II. Eau du Bas-Escaut prélevée au boulevard de l'Escaut (sortie de la ville) : le courant est dirigé régulièrement vers l'aval. Le chlore comporte au litre de 0gr0426 à 0gr0568; la quantité de permanganate réduit est au litre, avant filtration de 0gr02402 à 0gr04045, après filtration de 0gr01663 à 0gr03413.

III. Eau du canal de Terneuzen prélevée au pont du chemin de fer : le courant est toujours très lent, tantôt vers la ville, tantôt vers Terneuzen, parfois nul. La quantité de chlore au litre s'élève de 0gr0497 à 0gr0639; celle du permanganate réduit au litre, avant filtration de 0gr02011 à 0gr05056, après filtration de 0gr01779 à 0gr04930.

IV. Eau du canal de Bruges, au pont Maisons aux Anguilles : le courant se dirige régulièrement vers Bruges. La quantité de chlore au litre est de 0gr0426 à 0gr0532; celle du permanganate réduit au litre, avant filtration de 0gr01663 à 0gr04757, après filtration de 0gr01547 à 0gr03792.

V. Eau de la Lys, à l'endroit nommé Patyntje, à l'entrée en ville. Le courant est dirigé tantôt vers l'amont, tantôt vers le confluent. La quantité de chlore est au litre de 0gr0426 à 0gr0568; celle du permanganate

Digitized by Google

réduit est au litre, de 0gr01660 à 0gr06538 avant filtration, de 0gr01314 à 0gr06194 après filtration.

VI. Eau du Bas-Escaut, au pont Van Eyck, au milieu de la ville : le courant est toujours dirigé vers l'aval. La quantité de chlore est au litre de 0gr0426 à 0gr0568 ; celle du permanganate réduit est au litre, de 0gr02244 à 0gr07205 avant filtration, de 0gr02011 à 0gr04045 après filtration.

VII. Eau du Bas-Escaut, au pont Guillaume, non loin de la sortie de la ville : le courant se dirige régulièrement vers l'aval. Le chlore comporte au litre de 0gr0426 à 0gr0568; le permanganate réduit au litre, de 0gr02123 à 0gr04424 avant filtration, de 0gr01663 à 0gr03666 après filtration.

VIII. Eau du canal de la Pêcherie, prélevée au pont de l'Abattoir : le courant est en général dirigé vers le Bas-Escaut. La quantité de chlore est au litre de 0gr0426 à 0gr0568 ; celle du permanganate réduit au litre, de 0gr02244 à 0gr04677 avant filtration, de 0gr01770 à 0gr04298 après filtration.

IX. Eau de la Lys, au pont du Pain Perdu (centre) : le courant est dirigé en général vers l'amont. La quantité de chlore au litre est de 0gr0426 à 0gr0568; celle du permanganate réduit au litre, de 0gr02011 à 0gr05814 avant filtration, de 0gr01429 à 0gr03792 après filtration.

X. Eau de la Lys, au pont des Récollets (centre) : le courant est dirigé vers le confluent. La quantité de chlore est de 0gr0461 à 0gr0568 au litre ; celle du permanganate réduit au litre, de 0gr02011 à 0gr04045 avant filtration, de 0gr01663 à 0gr03413 après filtration.

XI. Eau de la Lys, au pont Saint-Georges, au confluent avec l'Escaut : le courant est dirigé vers le confluent. La quantité de chlore est de 0gr0461 à 0gr0568 au litre ; la quantité de permanganate réduit est au litre, de 0gr02350 à 0gr05314 avant filtration, de 0gr01895 à 0gr05096 après filtration.

XII. Eau du canal de la Coupure, prélevée au pont Sainte-Agnès : le courant est en général dirigé vers le canal de Bruges. La quantité de chlore s'élève au litre à 0gr0426 à 0gr0604; celle du permanganate réduit au litre est de 0gr02123 à 0gr04550 avant filtration, de 0gr01547 à 0gr04045 après filtration.

Digitized by Google

XIII. Eau du Haut-Escaut, au pont des Chaudronniers (centre) : le courant est dirigé vers l'aval. La quantité de chlore comporte au litre 0gr0461 à 0gr0568; celle du permanganate réduit au litre, de 0gr01584 à 0gr05814 avant filtration, de 0gr01068 à 0gr03792 après filtration.

L'ensemble des résultats des déterminations montre que le bassin reçoit de l'eau exclusivement par le Haut-Escaut, et en perd par le Bas-Escaut et le canal de Bruges. La Lys et le canal de Terneuzen n'apportent guère de modifications, tant à l'entrée qu'à la sortie des eaux.

La quantité de permanganate réduit est souvent plus élevée à l'entrée de la ville qu'à la sortie; l'eau à l'entrée est donc souvent plus riche en matières organiques qu'à la sortie, ce qui signifie d'abord que l'eau de l'Escaut qui charrie les impuretés de l'Espierre, se débarrasse d'une partie de ces impuretés dans le bassin de Gand, ensuite que les eaux résiduaires provenant des nombreuses usines et des habitations restent en partie dans ce bassin.

Si on calcule, au moyen des résultats d'analyse, la quantité de matières organiques totales, tant solubles qu'insolubles, contenue dans 1 mètre cube d'eau, et si l'on additionne les résultats de quinze observations, on obtient les valeurs suivantes en grammes, qui permettent de juger très facilement du degré de contamination de l'eau aux endroits où les échantillons ont été régulièrement prélevés :

I.	Eau du Haut-Escaut (Strop)	2503
II.	Eau du Bas-Escaut (boulevard de l'Escaut)	2381
III.	Canal de Terneuzen (pont du chemin de fer)	2646
IV.	Canal de Bruges (pont Maisons aux Anguilles)	2432
V.	Lys (Patyntje, amont)	2384
VI.	Escaut (pont Van Eyck)	2481
VII.	Escaut (pont Guillaume)	2579
VIII.	Canal de la Pêcherie (pont de l'Abattoir)	2506
IX.	Lys (pont du Pain Perdu)	2455
X.	Lys (pont des Récollets)	2282
XI.	Lys (confluent, pont Saint-Georges)	2670
XII.	Canal de la Coupure (pont Sainte-Agnès)	2355
XIII.	Escaut (pont des Chaudronniers, centre)	2420

De ces chiffres, nous extrayons notamment les valeurs 2503 pour l'eau qui entre à Gand, 2381 (Bas-Escaut) et 2432 (canal de Bruges)

Digitized by Google

pour l'eau qui sort de Gand. D'où il ressort à toute évidence que l'eau qui entre à Gand est plus souillée que celle qui quitte la ville.

Dans la ville même, l'eau de rivière atteint en divers endroits des points maximaux d'infection, et il est important, au point de vue de l'hygiène, de rechercher ces endroits; nos recherches permettent d'établir pour 1905 un maximum, notamment au confluent de la Lys avec l'Escaut. Il est certain que nos recherches, malgré de nombreuses déterminations, ne sont pas suffisantes pour établir de pareils maxima; mais nous n'avons ici d'autre but que de signaler toute l'importance que des déterminations de ce genre, répétées journellement, présentent au point de vue de l'hygiène.

La comparaison des quantités de matières organiques solubles et insolubles ne permet pour le moment aucune déduction : en général, ces deux données varient de même. Quant au chlore, la valeur reste assez constante dans tout le bassin, à l'exception du canal de Terneuzen qui en renferme plus.

Nous publions autre part (1) les chiffres complets que comportent nos recherches : cette note a pour but d'attirer l'attention sur les déterminations analogues, effectuées notamment en Allemagne, et sur les conséquences de la division des cours d'eau en un régime de canaux et du ralentissement du courant, dans les centres populeux.

Analyse de l'ammoniaque anhydre,

par R. LUCION et D. DE PAEPE.

Les conventions entre acheteurs et vendeurs stipulent souvent des teneurs fort élevées en ammoniaque qui donnent lieu à contestations et ne reposent que sur l'emploi de méthodes conventionnelles.

En réalité, l'ammoniaque liquéfiée du commerce ne contient presque jamais 99.9 d'AzH^3 réel et descend parfois à 97 °/₀.

Les impuretés sont, d'après Strombeck et Lange et Hertz, de l'eau surtout, des alcools méthylique, éthylique et isopropylique, de l'acétone, de l'acétonitrile, des amines, des pyridines, du benzène et du naphtalène, un peu d'acide carbonique à l'état de carbonate d'ammoniaque évidemment, un peu d'huile provenant du graissage des pompes et très peu de matières solides (oxyde de fer, sable, etc.). Lange et Hertz

(1) X° Vl. Natuur- en Gen. Congres, 1906, Bruges.

Digitized by Google

avaient obtenu sur 20 kilogrammes d'ammoniaque anhydre évaporée 187 c. c. de résidu de densité 0.8, soit 150 grammes ou 0.75 °/₀.

Voici, du reste, un tableau des volumes et poids d'ammoniaque et des résidus qu'elle abandonne à l'évaporation d'après divers auteurs :

Nos des essais.	Ammoniaque		Résidu en centièmes				Densité.
	Volume.	Poids.	Poids.	Volume.	Calculé.	Lu.	
			Urban.				
1	43	26.5	0.25	0.32	0.94	—	—
2	43	26.5	0.25	0.32	0.94	—	—
3	45	27.7	0.25	0.32	0.94	—	—
			Linde.				
1	30	20.4	0.53	0.6	2.61	2	0.89
2	30	20.4	0.53	0.6	2.59	2	0.89
3	30	20.4	0.53	0.6	2.52	2	0.89
			Roller.				
1	100	68	1.55	1.6	2.28	1.6	
2	100	68	1.49	à	2.19	à	0.92
3	100	68	1.57	1.7	2.31	1.7	
			Lange et Hertz.				
1	50	34	0.45		1.32	—	
2	50	34	0.46	0.55	1.35	—	
3	50	34	0.45	à	1.32	—	0.83
4	50	34	0.51	0.10	1.50	—	
5	50	34	0.50		1.47	—	

D'après Strombeck, voici la composition brute du résidu :

Eau	0.010 à	0.079
Liquide incolore.	0.117	1.644
Carbonate d'ammoniaque . .	0.004	0.087
Huile de graissage	0.004	0.035
Sable et fer	0.007	0.007

Digitized by Google

Il existe diverses méthodes *volumétriques* d'estimation des impuretés et de l'ammoniaque *par différence*. Toutes ces méthodes consistent à mesurer le résidu non volatil à la température du laboratoire par rapport à un volume déterminé d'ammoniaque anhydre. Pour transformer les résultats volumétriques ou pondéraux, on admet conventionnellement une densité de 0.617 pour AzH^3 liquéfié et 0.8 pour le résidu quand il ne dépasse pas quelques millièmes, de 0.9 quand il atteint ou dépasse 1 °/₀ en volume.

Certaines de ces méthodes prennent l'ammoniaque anhydre à même la bonbonne renversée, en laissant s'évaporer dans l'air les premières portions qui arrivent (ce qui refroidit l'appareil de dosage et permet alors à l'ammoniaque anhydre liquide d'y couler telle quelle ensuite). Cette façon d'opérer tend évidemment à amener une augmentation du résidu mesuré dans la suite, mais cela n'a pas d'importance, vu le peu d'exactitude de la méthode elle-même. Telles sont les méthodes de la « Gesellschaft für Linde's Eismachinen », de Lange et Hertz, de Roller, de la Société Solvay, etc.

D'autres, comme celle d'Urban, ont la coquetterie d'éviter cette cause d'erreur et prélèvent l'échantillon à la façon de la méthode Bunte et Eitner ci-après, dans une pipette à deux robinets, mais graduée de 10 en 10 c. c. dans sa partie large (pour lire le volume d'ammoniaque anhydre) et en $^1/_{20}$ de c. c. dans sa partie étroite (pour lire le volume de résidu).

La seule méthode à peu près exacte quand elle est sérieusement réalisée est celle de Bunte et Eitner :

1° On prélève l'échantillon dans une pipette à deux robinets de 70 c. c. environ ; on établit, par ajutage spécial, un joint étanche entre cette pipette et l'ouverture de la bonbonne d'ammoniaque ; on laisse passer un peu d'AzH^3 gazeux, les deux robinets ouverts, pour chasser l'air... On ferme le robinet extérieur d'abord, puis l'intérieur quand la pipette est remplie d'ammoniaque liquide aux $^2/_3$ environ, pesée avant et après... ;

2° On opère en tenant l'un des orifices de la pipette vers le haut ajuté à une file de trois grands tubes en U à NaOH solide, tarés, le dernier relié à un tube abducteur amenant l'ammoniaque gazeuse dans du mercure où elle barbote... On ouvre avec précaution le robinet du haut de la pipette et on règle le courant d'après le barbotage dans le mercure... A la fin, on chauffe (au bain d'air) la pipette à 70°-80° C. et on fait passer durant un quart d'heure de l'air séché (sur quelques tubes en U de NaOH) ;

Digitized by Google

3° On pèse finalement la pipette (= très peu de matières goudronneuses) et les trois tubes en U à NaOH (= eau, substances organiques volatiles et CO^2).

Cette méthode néglige les amines, le benzène et le naphtalène, mais, en réalité, il ne s'agit là que de 0.05 °/₀ à peine. Nous ne lui reprochons que le dosage du corps principal, l'ammoniaque, par différence, donc sans contrôle.

Voici enfin comment nous l'avons modifiée, tout en agissant sur un échantillon plus considérable, soit 160 à 170 grammes d'ammoniaque. Nous nous servons dans ce but de l'obus calorimétrique de Krœker, qui a une capacité de 275 c. c. Il pèse, il est vrai, 2 kilogrammes, mais il n'est pas malaisé d'obtenir ce poids à 0gr05 près avec les moyens ordinaires du laboratoire, ce qui donne une erreur maximum de $^1/_{2000}$, du même ordre que celle d'un titrage de 100 c. c. à une goutte près, et encore si l'on tient compte des températures des liquides titrés et titrants, avec des ballons jaugés, vérifiés et des pipettes à écoulement de préférence.

Nous faisons le vide d'abord dans la bombe, puis nous opérons comme dans la méthode Bunte et Eitner, en laissant se dégager très lentement l'AzH^3 à travers trois grands tubes en U tarés au milligramme, séparément, le troisième ne devant pas avoir changé de poids après l'essai. Mais l'ammoniaque est absorbée dans un volume exactement mesuré d'acide sulfurique au $^1/_5$ exactement titré, et en léger excès, puis titré en retour aussi exactement que possible. Les absorbeurs sont formés par deux flacons de 3.5 litres de capacité environ, reliés entre eux par un tube de verre d'une pièce, coudé en U et plongeant à fond de chaque côté, tandis que les tubes d'amenée et de sortie ne plongent qu'un peu en dessous des bouchons. Ce dispositif évite l'absorption en retour.

Ayant pesé P d'ammoniaque absolue, nous la comptons d'abord à 100 °/₀ et mettons dans les absorbeurs un volume d'acide contenant $\frac{P \times 98}{34}$ de SO^4H^2 (à 15° C.)... Cela représente (pour 160 à 170 grammes d'AzH^3) environ *deux litres* d'acide dilué au $^1/_5$.

A la fin de l'opération (qui dure de six à huit heures), nous faisons passer de l'air sec et privé de CO^2 à travers tout le système, en maintenant durant une demi-heure la bombe au bain-marie.

Dans ces conditions, nous obtenons trois chiffres :

1° AzH^3 et très petites quantités d'amines ;

2° Produits volatils absorbés par NaOH solide ;

3° Produits fixes à 100° C.

Digitized by Google

Tous trois avec une erreur maximum de 0.05 °/₀ (soit au 1/2 millième près).

L'analyse se ferme souvent exactement, avec un déficit de 0.05 ou 0.1 au maximum, si l'on a soin de doser à part le CO^2 en le recevant dans de la soude caustique liquide portée ensuite à l'ébullition et titrée en CO^2 avant et après.

Exemple :

AzH^3	99.45 p. c.
Eau et produits volatils	0.4
Produits fixes.	0.05
CO^2.	0.05
TOTAL . . .	99.95 p. c.

Par l'essai ordinaire, par l'évaporation pure et simple, on avait obtenu sur cet échantillon 0.1 °/₀ d'impuretés, donc 99.9 °/₀ d'AzH^3.

BIBLIOGRAPHIE.

BUNTE et EITNER, *Journal für Gazbeleuchtung,* 1897, p. 174.

LANGE et HERTZ, *Zeitschrift für angewandte Chemie,* 1897, p. 224.

URBAN, *Chemiker Zeitung,* 1897, p. 720.

LANGE et HEFTER, *Chemische Industrie,* 1898, p. 2.

LUNGE, *Industrie des Steinkohlentheers,* 3e édition anglaise, p. 812.

Digitized by Google

REVUE DES JOURNAUX.

CHIMIE GÉNÉRALE.

SPRING, W. (Liége). — **Sur un hydrate de soufre.** (*Rec. trav. chim. Pays-Bas*, 1906, 25, 253-259.)

L'auteur décrit comme une variété allotropique le soufre qui précipite quand l'anhydride sulfureux agit sur l'hydrogène sulfuré. Quand on purifie le précipité par dialyse et qu'on le dessèche dans le vide, on obtient une poudre dont la composition est $S_3 . H_2O$, et qui est donc un hydrate. La facilité avec laquelle cet hydrate s'associe à l'eau pour donner des solutions qui ne se clarifient pas par le repos doit être attribuée à la composition de cet hydrate plutôt qu'à un état particulier du soufre. A. J. J. V.

HENRY, L. (Louvain). — **Sur le pentaméthyléthanol** $(CH_3)_3 \equiv C - C(OH) = (CH_3)_2$ **et l'hexaméthyléthane** $(CH_3)_3 \equiv C - C \equiv (CH_3)_3$ **(communication préliminaire).** (*Bull. Acad. Belgique, Classe des sciences*, 1906, 256-261.)

L'auteur décrit la préparation de ces deux nouveaux composés. Le premier s'obtient quand on fait réagir ensemble le chloro-isobutyrate d'éthyle $(CH_3)_2 - CCl - CO_2C_2H_5$ sur le méthylbromure de magnésium en solution éthérée; l'éther chloro-isobutyrique est lui-même facile à préparer et peut être remplacé par le composé bromé correspondant qui est un produit commercial. Quant à l'hexaméthyléthane, c'est un produit accessoire de la préparation synthétique de l'alcool pinacolique $(CH_3)_3 \equiv C - CH(OH) - CH_3$ par l'action de l'aldéhyde acétique sur le composé magnésien de l'éther bromhydrique du triméthylcarbinol, en solution éthérée. Cet éthane bout à 106° et prend facilement l'état cristallin. A. J. J. V.

HENRY, L. (Louvain). — **Nouvelles synthèses du pentaméthyléthanol et de l'hexaméthyléthane.** (*Bull. Acad. Belgique, Classe des sciences*, 1906, 352-363.)

Deux nouvelles synthèses du pentaméthyléthanol, la première à l'aide de la pinacoline, que l'on traite par le bromométhylure de magnésium, la seconde à l'aide de l'acétone biméthylique, sur laquelle on fait agir le pseudobutylchlorure de magné-

Digitized by Google

sium. La première de ces réactions ne permet plus de laisser aucun doute sur la nature acétonique de la pinacoline, qui est de l'acétone biméthylique triméthylée $(CH_3)_3 \equiv C - CO - CH_3$, et sur l'homogénéité structurale, l'unité et l'identité fonctionnelle de ce composé dans toute sa masse.

L'hexaméthyléthane s'obtient dans la réaction de la bromhydrine du pentaméthyléthanol sur le méthylbromure de magnésium dans l'éther. A. J. J. V.

HENRY, L. (Louvain). — **Sur un nouvel octane, l'hexaméthyléthane** $(CH_3)_3 \equiv C - C \equiv (CH_3)_3$. (*Comptes rendus Paris*, 1906, 142, 1075-1076.)

Cet hydrocarbure, solide, fusible à 103°-104°, est le produit accessoire de la préparation synthétique de l'alcool pinacolique $(CH_3)_3 \equiv C - CH(OH) - CH_3$ par la réaction de l'aldéhyde acétique $CH_3 - CHO$ sur la combinaison du magnésium avec le bromure de butyle tertiaire $(CH_3)_3 - CBr$ dans l'éther. A. J. J. V.

HENRY, L. (Louvain). — **Du chlorure d'acétyle et de l'acide chlorhydrique en tant que réactifs différentiels des alcools monoatomiques aliphatiques de divers genres.** (*Bull. Acad. Belgique, Classe des sciences*, 1906, 261-280.)

Les alcools primaires et secondaires sont transformés par le chlorure d'acétyle en acétates avec dégagement d'acide chlorhydrique, tandis que les alcools tertiaires deviennent des éthers chlorhydriques avec formation d'acide acétique libre. Cette réaction est tout à fait générale; elle s'accomplit dans les cas suivants : alcool méthylique et ses trois dérivés de méthylation, alcool éthylique et ses homologues contenant intacts le groupement CH_3, le groupement $CH_3 - CH_2$, le groupement $(CH_3)_2 = CH$, le groupement $(CH_3)_3 \equiv C$, parmi lesquels on trouve des alcools primaires, secondaires et tertiaires. Les trois alcools tertiaires, méthyldiéthylcarbinol, diméthylpropylcarbinol et triphénylcarbinol, se comportent de même.

L'écartement des deux fragments extrêmes de la molécule ne produit aucune influence perturbatrice au point de vue de l'action du chlorure d'acétyle, pas plus que la présence d'un autre alcool, même en quantité considérable.

Quant à l'acide chlorhydrique, on peut énoncer à son sujet une règle générale analogue : les alcools primaires et secondaires ne sont éthérifiés que par une caléfaction plus ou moins élevée et prolongée, tandis que les alcools tertiaires sont déjà éthérifiés par l'acide chlorhydrique fumant à froid, et rapidement, toujours, par une légère caléfaction. A. J. J. V.

CRISMER, L. (Bruxelles). — **Les sciences de la matière en Belgique.** (Liége, Desoer, 1906, 35 pages.)

Cette intéressante brochure, texte d'une conférence donnée à l'Exposition de Liége à la demande du Comité exécutif, est consacrée au rôle scientifique des quatre

Digitized by Google

maitres de la chimie belge, Stas, Kékulé, Henry et Spring. Avec sa verve brillante, l'auteur a su transformer quatre biographies en un exposé de chimie théorique, qu'on lit avec plaisir et intérêt jusqu'au bout; il est vrai que le sujet était intéressant à traiter, chacune des personnalités s'étant occupée de quatre problèmes fondamentaux de la chimie théorique : la pluralité de la matière, l'architecture moléculaire, les solidarités fonctionnelles et l'influence des actions mécaniques sur les transformations de la matière. Mais il fallait l'esprit critique de l'auteur pour faire des quatre parties de son exposé un tout de parfaite et d'harmonieuse homogénéité.

A. J. J. V.

SWARTS, F. (Gand). — **Sur l'acide difluoracétique.** (*Rec. trav. chim. Pays-Bas*, 1906, 25, 244-252.)

Extrait du *Bulletin de l'Académie royale de Belgique, Classe des sciences*, 1906, 42-51.

A. J. J. V.

DUGUET, M. (Liége). — **Sur les écarts constatés dans les points de fusion de quelques amides dérivant des acides sulfuriques aliphatiques.** (*Rec. trav. chim. Pays-Bas*, 1906, 25, 213-228.)

Mémoire extrait du *Bulletin de l'Académie royale de Belgique, Classe des sciences.*

A. J. J. V.

DELACRE, M. (Gand). — **Sur l'alcool pinacolique tertiaire.** (*Bulletin de l'Académie royale de Belgique, Classe des sciences*, 1906, 281-287.)

L'auteur prépare un produit pur en employant le bromure d'isopropyle, le magnésium et de l'acétone pure.

A. J. J. V.

VANDEVELDE, A. J. J. (Gand) et WASTEELS, C. E. (Gand). — **Bijdrage tot de studie der snelheid van scheikundige werkingen, 4e mededeeling (Contribution à l'étude de la vitesse de réaction des phénomènes chimiques, 4e communication).** (*Handel. 9e Vl. Natuur- en Geneesk. Congres*, 1905-1906, 9, 39-50.)

Les auteurs ont étudié la vitesse de la précipitation du cuivre et de la formation de sulfate basique de zinc dans le phénomène de la substitution du zinc au cuivre dans le sulfate de cuivre en solution sulfurique. A la concentration la plus forte en acide ne correspond pas la vitesse la plus grande de réaction. Avec l'acide 2 N/10, on constate le maximum; avec l'acide N/10, la dissolution du zinc est plus lente et par conséquent la formation du sel basique est retardée. Pour des solutions acides 3 N/10 et 4 N/10, on remarque que la dissolution du zinc et la précipitation du cuivre étant plus rapides, la formation du sulfate basique de zinc, favorisée par la lenteur de la substitution, est en grande partie entravée.

A. J. J. V.

Digitized by Google

CHIMIE ALIMENTAIRE.

VANDAM, L. (Bruxelles). — **Sur la détermination de l'indice de température critique de dissolution du beurre dans l'alcool à 99.1 °/₀ en poids.** (*Bull. denrées alim.*, 1906, 31-34.)

L'alcool absolu employé dans les laboratoires pour déterminer l'indice de Crismer présente une richesse en alcool de 96.2 °/₀ à 100 °/₀ en poids.

Afin de pouvoir utiliser cet alcool et de ramener alors les déterminations à l'indice par rapport à l'alcool à 99.1 °/₀ en poids, l'auteur a tracé un diagramme permettant de faire les corrections nécessaires, en se basant sur la détermination du titre de l'alcool par la température critique de dissolution du pétrole.

Mais comme les divers pétroles donnent des courbes d'allures quelque peu différentes les unes des autres, il convient de préparer de l'alcool anhydre, auquel on ajoute successivement des quantités pesées d'eau, en déterminant chaque fois l'élévation de la température critique de dissolution. A. J. J. V.

VANDAM, L. (Bruxelles). — **Sur l'unification des procédés employés pour obtenir l'indice Reichert-Meissl du beurre.** (*Rev. intern. falsif.*, 1906, 19, 111-114.)

Comparaison des méthodes de saponification à l'alcool, à la glycérine et à l'eau. Article dont la suite est annoncée. A. J. J. V.

HOTON, L. (Malines). — **Sur les caractères des beurres.** (*Bull. denrées alim.*, 1906, 34-38.)

L'indice de réfraction Abbé-Zeiss du beurre et celui de ses acides gras diffèrent d'environ 10 (43-33). Cette différence est de 13 à 14 pour la margarine (50-37) et de 15 à 16 pour la graisse de coco (34-18). Le beurre fondu, maintenu pendant un certain temps à une température voisine du point de fusion, se sépare en une portion liquide et une autre portion semi-solide dont quelques indices varient; l'indice Burstijn est plus élevé là où les indices Crismer et Valenta sont les plus bas. L'indice Reichert et l'indice de réfraction restent sensiblement les mêmes. La simple décoloration du beurre à l'air ne modifie qu'insensiblement les indices; l'indice Burstijn lui-même n'est pas modifié.

L'auteur donne enfin les indices se rapportant aux mêmes beurres, fondus et filtrés, mais à des intervalles annuels de conservation; en général les indices Reichert et Zeiss sont peu modifiés, les indices Crismer et Valenta diminuent, l'indice Burstijn augmente. L'auteur signale que ces dernières constatations ne peuvent servir au point de vue judiciaire, puisque les beurres sont conservés non fondus et non filtrés. A. J. J. V.

Digitized by Google

HOTON, L. (Malines). — **Sur les caractères des beurres.** (*Rev. intern. falsif.*, 1906, 19, 115-116.)

Article paru au *Bulletin des denrées alimentaires.* A. J. J. V.

VANDEVELDE, A. J. J. (Gand), et HENSEVAL, M. (Bruxelles). — **Répertoire des travaux publiés sur la composition, l'analyse et les falsifications des denrées alimentaires pendant l'année 1905.** (*Bull. denrées aliment.*, 1906, Annexes, 1-32.)

Première partie de la bibliographie contenant les chapitres suivants : 1° Méthodes générales et traités généraux ; 2° Appareils ; 3° Eau ; 4° Lait et crème.

A. J. J. V.

VANDEVELDE, A. J. J. (Gand), et HENSEVAL, M. (Bruxelles). — **Répertoire des travaux publiés sur la composition, l'analyse et les falsifications des denrées alimentaires en 1905** (suite et fin). (*Bull. denrées aliment.*, juillet 1906, 33-118.)

Chapitre IV, lait et crème, 103 à 353 ; chapitre V, graisses et huiles, 354 à 484 ; chapitre VI, fromages, 485 à 501 ; chapitre VII, farines et dérivés, 502 à 546 ; chapitre VIII, épices et denrées coloniales, 547 à 587 ; chapitre IX, sucres, 588 à 618 ; chapitre X, substances édulcorantes, 619 à 624 ; chapitre XI, boissons alcooliques et dérivés, 625 à 706 ; chapitre XII, légumes et fruits, 707 à 735 ; chapitre XIII, viande et produits à base d'albumine, 736 à 768 ; chapitre XIV, substances antiseptiques, 769 à 876 ; chapitre XV, falsifications en général, 769 à 799 ; chapitre XVI, divers, 877 à 904 ; tables et listes de périodiques. A. J. J. V.

LEPERRE, F. (Gand). — **Over het doseeren van koolhydraten in het meel. (Sur le dosage des hydrates de carbone dans la farine.)** (*Handel. 9e Vl. Natuur- en Geneesk. Congres*, 1905, 1906, 9, 58-59.)

Les hydrates de carbone sont d'abord transformés en monosaccharides ; ceux-ci précipitent, aux dépens de la liqueur de Fehling, de l'oxyde cuivreux, qu'on peut facilement doser en transformant un sel ferrique en sel ferreux, le sel ferreux obtenu étant titré volumétriquement par le permanganate de potassium ; 1 c. c. de permanganate $N/_{10}$ ($KMnO_4 = 0.315$ G V °/₀) équivaut à $0^{gr}006318$ de cuivre.

A. J. J. V.

HUYGE, C. (Gembloux). — **A propos du lait amer.** (*Revue générale du lait*, 1906, 5, 470-473.)

Travail paru au *Bulletin de l'agriculture.* A. J. J. V.

Digitized by Google

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE

DE BELGIQUE

Vingtième année. — Nos 11-12. — Novembre-Décembre 1906.

COMITÉ CENTRAL.

Extraits du procès-verbal de la séance du 5 décembre 1906.

Présents : MM. Van Laer, président, Gillet, Lejeune, Lucion, Ch. Masson, Puttemans, Schoofs, Vandevelde et J. Wauters, secrétaire général.

Excusés : MM. Herlant et Hoton.

* * *

Sont admis membres effectifs :

Pour la Section de Bruxelles.

Mlle **Delvigne, Angèle**, régente aux Cours d'éducation de la ville, 62, rue de l'Intendant, à Bruxelles, présentée par MM. Puttemans et Chrysostomidès;

M. **Lagrange, Léon**, étudiant à l'École industrielle, 59, rue de la Montagne, à Bruxelles, présenté par MM. Puttemans et Chrysostomidès.

* * *

Sont admis membres associés :

A. — *Pour la Section de Bruxelles.*

M. **Brasseur, Jules**, 11, rue Seutin, à Bruxelles;

M. **Carbonell, Miguel**, 7, place du Châtelain, à Bruxelles;

M. **Hauskens, Charles**, 21, rue d'Autriche, à Bruxelles;

M. **Lenartowicz, Eugène**, 14, rue du Prince-Albert, à Bruxelles;

M. **Louan**, 29, boulevard Militaire, à Bruxelles;

M. **Wilmaert, Lucien**, 169, rue de Livourne, à Bruxelles;

M. **Yanganchi Yangpoanang**, 75, avenue de l'Hippodrome, à Bruxelles,

étudiants à l'Institut de chimie pratique de Bruxelles, présentés par MM. Lejeune et Meurice.

Digitized by Google

B. — *Pour la Section de Charleroi.*

M. Gravy, Fernand, aux Hauts Fourneaux de Bouffioulx, étudiant à l'Institut de chimie pratique de Bruxelles, présenté par MM. Lejeune et Meurice.

C. — *Pour la Section de Liége.*

M. Rigo, Paul, étudiant à l'Université de Liége, 16, rue Nysten, à Liége, présenté par MM. de Koninck et Huybrechts.

D. — *Pour la Section de Mons.*

M. Denève, Henri, étudiant à l'École des mines et Faculté polytechnique du Hainaut, 8, rue du Gouvernement, à Mons, présenté par MM. Mirland et Canet;

Delbecq, Léon, à la sucrerie d'Attre;

Dusart, Charles, à Hyon-Ciply;

Wiecker, Maurice, 2, rue Marché-aux-Poulets, à Mons;

étudiants à l'École des mines et Faculté polytechnique du Hainaut, présentés par MM. Van Laer et Canet.

* * *

Le Comité vote des remerciements à M. Brauen, administrateur gérant de la Savonnerie Lever frères, à Forest, et à MM. Wiskemann père et fils, orfèvres, à Bruxelles, qui ont bien voulu nous guider dans la visite de leurs usines lors de la réunion du 22 novembre.

* * *

Sur la proposition du Comité de rédaction, le Comité central lui adjoint M. A. J. J. Vandevelde, qui a bien voulu se charger de rédiger dorénavant le *Bulletin*. Il décide également que celui-ci sera imprimé à partir de 1907 par M. Hoste, imprimeur à Gand.

* * *

Il fixe l'Assemblée générale annuelle au dimanche 27 janvier.

Le Secrétaire général.
J. Wauters.

Digitized by Google

RÉUNION GÉNÉRALE DES 29 ET 30 JUILLET 1906.

L'organisation de la réunion générale de cette année avait été confiée à la Section de Mons. Elle a eu lieu dans cette ville les 29 et 30 juillet.

Le dimanche 29, à 11 heures, les membres de la Section recevaient leurs confrères au *Café royal*, Grand'Place.

M. **Lonay**, président de la Section, souhaite la bienvenue aux membres de la *Société chimique* qui ont bien voulu assister à la réunion et les invite à vider une coupe de champagne à la prospérité de la Société.

M. **le président Van Laer** le remercie de ses paroles de bienvenue en faisant à son tour des vœux pour que la Section de Mons par ses réunions et ses travaux contribue à accroître cette prospérité.

Assemblée générale.

L'Assemblée générale est ouverte à 3 heures, dans l'un des auditoires de l'École des mines et Faculté polytechnique du Hainaut mis obligeamment à la disposition de la *Société chimique* par M. **Maquet**, directeur de cet établissement.

M. **Van Laer** préside, assisté de MM. Lonay et Ledoux, président et secrétaire de la Section de Mons, et de M. Wauters, secrétaire général.

De nombreux membres et invités assistent à la séance.

M. **Frédéric Swarts**, professeur à l'Université de Gand, fait une conférence sur *Le fluor dans ses combinaisons organiques*.

On sait que M. Swarts s'occupe depuis plusieurs années de cette question si intéressante; il résume les données actuelles sur cette partie de la science chimique et les travaux qu'il a publiés. (La communication paraîtra ultérieurement au *Bulletin*.)

M. **le Président** remercie vivement M. Swarts pour sa belle conférence.

M. **Octave Dony**, professeur à l'École des mines, fait ensuite une causerie sur *Le courant alternatif et l'électrolyse*, en l'entrecoupant de démonstrations expérimentales.

L'étude des phénomènes chimiques provoqués par le courant alternatif traversant les électrolytes est d'entreprise récente; loin d'être complète, elle a pourtant déjà fourni des résultats intéressants. Il faut

Digitized by Google

citer surtout parmi ceux qui l'ont pratiquée avec le plus de succès, les professeurs Leblanc, de Carlsruhe, et Brochet, de Paris.

M. Dony rappelle à ses auditeurs les propriétés élémentaires et les formes diverses du courant alternatif. Le courant dit sinusoïdal a été longtemps considéré comme incapable de produire un changement chimique à cause de sa nature même.

L'expérience montre qu'il n'en est rien et que l'efficacité du courant sinusoïdal résulte surtout de la concurrence des vitesses des phénomènes antagonistes provoqués d'une part par la composante positive du courant et d'autre part par la composante cathodique. Aussi peut-on, M. Dony le démontre, dissoudre un métal ou même former un composé insoluble de ce métal par le courant sinusoïdal.

Le plomb forme du sulfate de plomb, le zinc, de l'oxalate de zinc; le cuivre ou le nickel se dissolvent abondamment dans le cyanure alcalin. M. Leblanc a tiré tout le parti possible de ces phénomènes en ramenant à une mesure de fréquence la détermination de la vitesse de certaines réactions.

L'étude des variations des phénomènes chimiques provoquées par la variation de la fréquence, amène M. Dony à mettre en relation le problème de l'électrolyse et celui de la passivité métallique dont il montre expérimentalement les manifestations et dont il discute l'importance théorique et pratique. Un métal comme le platine prend peut-être l'aspect d'un métal inattaquable en vertu d'une tendance dominante à la passivité. Aussi voit-on le courant alternatif qui suspend la passivité du fer dans l'acide azotique, dissoudre le platine abondamment dans certaines solutions. Brochet prépare par cette voie le platinocyanure de baryum, utilisé en fluoroscopie, etc., par dissolution du platine dans le cyanure de baryum à l'aide du courant alternatif.

M. Dony montre en terminant que le platine se dissout également abondamment dans les sulfures alcalins et alcalino-terreux. Si on remplace les électrodes de platine dans une solution de sulfure de baryum par des électrodes de cuivre, l'une diminue et l'autre augmente de poids; tout se passe comme si le courant sinusoïdal était dans ce système rendu dissymétrique. Il y a là une transition vers l'action de soupape connue de l'aluminium dans les électrolytes neutres ou alcalins. L'étude de l'action du courant alternatif sur les sulfures serait fertile, semble-t-il, en résultats curieux.

M. Dony émet, en terminant, l'hypothèse que le décalage doit intervenir surtout pour donner à l'action du courant sinusoïdal des caractères spéciaux.

M. le Président remercie M. Dony pour sa très intéressante causerie et lève la séance à 5 heures.

Digitized by Google

A l'issue de l'Assemblée générale, un banquet a réuni les membres de la Société au restaurant Devos, rue de la Coupe.

Le lundi 30 juillet, à 9 1/2 heures, a eu lieu la visite de l'*École des mines et Faculté polytechnique du Hainaut*, nouvellement installée, comme on le sait.

Pendant plus de deux heures nous avons parcouru successivement les différents auditoires, laboratoires, salles de collections de chimie, de physique, de mécanique, de minéralogie, de géologie, les salles consacrées aux manipulations électriques, le hall d'électro-technique, la centrale électrique, les installations de chaudières d'études, etc., toutes installations merveilleusement bien étudiées et pourvues de tous les appareils nouveaux qui permettent aux élèves de cet établissement modèle de faire des études pratiques et fructueuses.

Nous ne pouvons que féliciter le directeur et les professeurs de la manière dont ils ont compris ces installations et aussi les pouvoirs publics qui les ont mis à même de les réaliser.

Après le déjeuner, le tram électrique nous a transportés à la *faïencerie de Wasmuël.*

Guidés par **MM. Meyer** père et fils, nous avons parcouru cet important établissement en suivant pas à pas les diverses phases de la fabrication : broyage et tamisage des divers éléments de la pâte, pétrissage de celle-ci, moulage et fabrication des moules, tournage, finissage et décoration des pièces, cuisson, etc.

Cette visite, qui a vivement intéressé tous les excursionnistes, étant terminée, MM. Meyer ont offert à chacun de nous, en guise de souvenir, un cendrier décoré d'attributs chimiques fabriqué spécialement à notre intention.

En vidant un verre de vin, notre Président a remercié vivement MM. Meyer de leur charmante réception.

La séparation s'est faite à Mons, que nous avons quitté en remerciant chaleureusement nos confrères montois de leur accueil si cordial.

Le Secrétaire général,

J. Wauters.

Digitized by Google

SECTION DE GAND.

Séance du 9 novembre 1906.

La séance, présidée par M. **Morimont**, président, est ouverte à 17 $^1/_2$ heures, à l'auditoire de pharmacie.

Présents : MM. De Smet, Gilson, Morimont, Vandevelde, Van Hove et Poppe, secrétaire.

Le procès-verbal de la dernière séance est approuvé après lecture.

A propos des nombres fixés pour l'analyse des eaux alimentaires, M. **Vandevelde** propose d'ajouter « qu'il est entendu que les eaux ne peuvent renfermer ni H_2S, ni N_2O_3 ».

M. **le Président** expose ensuite la proposition du Bureau d'organiser des causeries et des discussions sur des sujets déterminés.

La Section approuvant cette proposition, M. le Président s'engage à introduire à une prochaine séance l'exposé des principales méthodes de dosage de l'acide phosphorique.

La séance est levée vers 19 $^1/_2$ heures.

Le Secrétaire,
J. Poppe.

SECTION DE BRUXELLES.

Séance du 21 novembre 1906.

Présidence de M. **Van Engelen.**

Sur le dosage de l'acide salicylique dans un cas difficile, par M. **O. Dony** et Mlle **J. Van Duuren.**

Les auteurs de cette communication ont fait l'étude systématique des procédés de dosage quantitatif de l'acide salicylique.

Ce dosage présente en effet une importance capitale pour l'étude des actions oxydantes attribuées aux oxydases des tissus animaux, étude que M. Dony et Mlle Van Duuren poursuivent à l'Institut Solvay depuis quelque temps déjà. Dans ce cas, l'acide salicylique est produit aux dépens de l'aldéhyde du même nom et le dosage de l'acide implique la séparation préalable du corps aldéhydique.

Cette séparation est très difficile à réaliser ; les auteurs ont défini les conditions dans lesquelles elle s'accomplit le plus complètement. Ils démontrent qu'en général leurs devanciers sur le terrain des oxydases ont employé des méthodes affectées d'un grand nombre de causes d'erreur. Le dosage colorimétrique (par $FeCl^3$) ou titrimétrique (en

Digitized by Google

présence d'un indicateur) de l'acide salicylique n'est applicable qu'à des solutions pures de cette substance. Dans le cas où on l'isole par extraction au moyen de l'éther, et après séparation de l'aldéhyde par le bisulfite, il faut au contraire employer le procédé indiqué par Ellion (1888) : « dosage sous forme de tribromophénol ». Les auteurs ont étudié comment ce procédé peut être appliqué à l'acide salicylique extrait des milieux complexes; ils signalent à ce propos les moyens d'éviter les causes d'erreur susceptibles d'en altérer profondément l'exactitude. Ils ont étudié accessoirement la production, au sein de l'éther mis en contact avec du bisulfite, d'acide sulfurique libre engendré par l'oxydation rapide de l'acide sulfureux dans ce dissolvant.

La vitesse de cette oxydation est modifiée par la présence d'autres substances, et notamment de l'acide salicylique.

De ce phénomène résulte une cause d'erreur importante dans le cas où l'acide salicylique est dosé titrimétriquement à l'aide d'un indicateur.

M. Cosyns expose, en s'aidant de belles projections lumineuses, la découverte et la première exploration, à laquelle il a pris une part active, d'une *Grotte située à Engihoul* (Engis, province de Liége). Cette communication est applaudie par la Section.

Le Secrétaire,
O. Dony.

SECTION DE LIÉGE.

Séance du 8 novembre 1906.

La séance est ouverte à 8 1/4 heures, sous la présidence de M. **Schoofs**, président.

Présents : MM. Beyne, Colard, de Koninck, Delaye, Ghysen, Gillet, Grosjean, Hassreidter, Huybrechts, Laoureux, Ledent, Legrand, Pommerenke, Raymond, E., Raymond, J., Rigo, Sambon, von Winiwarter, Wirth et Hairs, secrétaire.

Le procès-verbal de la dernière séance est adopté.

M. Huybrechts prend la parole pour exposer les résultats d'une *Étude sur le dosage du zinc par le procédé Schaffner en présence du fer et du manganèse.*

L'auteur s'est proposé de rechercher dans quelles conditions la méthode Schaffner est susceptible de donner les résultats les plus satisfaisants, et il a examiné comparativement, à ce point de vue, l'addition de fer et de manganèse à la solution de zinc servant de « titre », la méthode par double précipitation, en redissolvant dans HCl le préci-

Digitized by Google

pité complexe obtenu par l'ammoniaque et soumettant la solution à une nouvelle précipitation, et enfin, la précipitation inverse, en versant la solution zincique dans de l'ammoniaque additionnée d'eau oxygénée.

M. Huybrechts s'est servi pour ses essais d'un minerai artificiel obtenu en ajoutant à une solution de zinc pur les éléments qui l'accompagnent le plus souvent : arsenic, antimoine, plomb, cuivre, cadmium, fer et manganèse.

Il conclut des nombreuses expériences auxquelles il s'est livré que les meilleurs résultats s'obtiennent en ajoutant au « titre » des quantités de fer et de manganèse équivalentes à celles qui se trouvent dans le minerai.

Cet important travail amène entre divers membres un échange d'observations intéressantes.

M. de Koninck nous montre ensuite, à titre de curiosité, un flacon contenant depuis 1893 de la liqueur magnésique et qui est profondément attaqué par le réactif, malgré les qualités spéciales de résistance attribuées à ce verre par le fournisseur.

Il présente également une solution, remontant à quinze ans, de sulfure nickeleux dans le sulfure ammonique, et dans laquelle le nickel est resté parfaitement à l'état colloïdal, bien que la solution eût été agitée avec du mercure pour la désulfurer.

Enfin, **M. de Koninck** expose les résultats d'essais exécutés sous sa direction par **M. G. Francotte**, candidat ingénieur, *Sur le degré d'oxydation du manganèse obtenu par calcination de ses oxydes en mélange intime avec* Fe^2O^3. Il résulte de ces essais que, quel que soit le rapport atomique entre les deux métaux compris entre 2Fe : Mn et Fe : 2Mn, le manganèse se trouve dans le produit sous forme de Mn^2O^3, comme lorsqu'il est calciné avec un protoxyde, notamment avec CaO, MgO ou ZnO, pour autant que la température ne dépasse pas le rouge, c'est-à-dire celle obtenue au moyen d'un simple bec Bunsen, la calcination se faisant dans un creuset de porcelaine.

A température plus élevée produite par un chalumeau, le degré d'oxydation diminue et se rapproche de MnO, par suite sans doute de la formation de $MnFe^2O^4 = MnO, Fe^2O^3$.

Il semble aussi résulter d'essais en nombre insuffisant, exécutés avec l'alumine, que le manganèse se comporte vis-à-vis de celle-ci comme vis-à-vis de l'oxyde ferrique.

La séance est levée à 10 heures.

Le Secrétaire,
Eug. Hairs.

Digitized by Google

TRAVAUX ORIGINAUX

L'eau dans le beurre. — Réglementation et dosage,

par J. WAUTERS.

De tout temps, la falsification du beurre par introduction d'une quantité plus ou moins grande d'eau a été pratiquée. Cette fraude est en effet très rémunératrice, car elle permet de vendre pour du beurre un produit qui ne coûte rien, alors que l'addition de margarine ou d'une autre matière grasse exige un certain débours. Il est nécessaire de la réprimer rigoureusement, car elle est bien plus préjudiciable au consommateur que la fraude au moyen de margarine; cette dernière substance est, en effet, un aliment, alors que l'eau n'a pas de valeur nutritive.

Des poursuites ont toujours été exercées contre les falsificateurs, mais il est quelquefois fort difficile de les faire aboutir. Le beurre renferme, en effet, normalement, une certaine quantité d'eau; il faut donc, pour savoir où commence la fraude, fixer quelle est cette quantité normale; il faut aussi déterminer si l'excès d'eau constaté provient d'une addition de ce liquide ou simplement d'un défaut de fabrication, du beurre mal lavé pouvant, surtout à certaines époques de l'année, retenir des quantités assez considérables d'eau.

C'est dans le but d'éviter les discussions qui se sont produites à diverses reprises devant les tribunaux, à ce sujet, que le Gouvernement a cru bien faire en réglementant ce point spécial.

L'arrêté royal du 31 octobre 1900, pris en exécution de la loi du 4 mai 1900, stipule ce qui suit :

« Article 5. — Le beurre contenant plus de 18 % de substances » (eau, lactose, caséine) autres que la matière grasse, la matière colo- » rante et le sel ne pourra être vendu, exposé en vente, détenu ou » transporté pour la vente ou pour la livraison que sous une étiquette » portant en caractères bien apparents les mots : « Beurre laiteux ». »

Digitized by Google

Les contrevenants à cet article étaient passibles des peines comminées par la loi du 4 août 1890, c'est-à-dire de peines de simple police.

Bientôt l'on vit mettre en vente de nombreux beurres, contenant des quantités plus ou moins considérables d'eau, munis de l'étiquette réglementaire : *Beurre laiteux*. L'explication donnée au client ignorant la loi était toute naturelle : c'est de l'excellent beurre, l'étiquette indique qu'il provient du lait.

Au bout de quelque temps, une modification au règlement devint nécessaire, et l'article 6 de l'arrêté royal du 20 octobre 1903, pris en exécution de la loi du 20 octobre 1903, fut mis en vigueur.

Il est ainsi conçu :

« Le beurre contenant plus de 18 °/₀ de substances autres que la » matière grasse et le sel ne pourra être vendu, livré, exposé en vente, » détenu ou transporté pour la vente ou pour la livraison, que sous » une étiquette ou dans une enveloppe portant en caractères bien appa- » rents les mots : *Beurre mélangé d'eau.* »

Mais, pas plus que le précédent, cet arrêté royal n'arrêta les fraudeurs. Des beurres contenant jusqu'à 40 °/₀ d'eau furent exposés sur le marché munis d'étiquettes et même sans étiquette, les fraudeurs risquant volontiers les peines de simple police que le règlement prévoit, eu égard au bénéfice considérable que cette fraude leur procurait. Quant aux étiquettes, elles étaient adroitement dissimulées ou bien passaient inaperçues pour la masse du public, souvent illettré, auquel pareils produits sont offerts par le commerce.

Aussi le règlement fut-il une troisième fois modifié, et le 18 septembre 1904 parut l'arrêté royal actuellement en vigueur; il est ainsi conçu :

« Le beurre contenant plus de 18 °/₀ de substances autres que la » matière grasse et le sel ne pourra être vendu, livré, exposé en vente, » détenu ou transporté pour la vente ou pour la livraison que renfermé, » pour le commerce de gros, dans des récipients en bois hermétique- » ment clos, pour le commerce de détail, dans des emballages en » papier ou carton maintenus par une ficelle croisée, scellée ou » plombée.

» La nature et la proportion exacte des substances autres que la » matière grasse et le sel seront indiquées par l'inscription ci-contre, » imprimée directement, en caractères noirs bien nets, sur deux faces » opposées des emballages, même intérieurs. L'inscription sera en » langue française sur une face, en langue flamande sur l'autre.

» L'inscription et le cadre seront identiques sous tous rapports au » modèle ci-contre; toutefois l'œil des caractères pourra être un peu » plus fort que celui indiqué, et pour le commerce de gros, la hauteur » des lettres ainsi que les côtés du cadre seront triplés.

Digitized by Google

» Chaque inscription sera isolée et complètement visible sur deux des » faces du produit emballé.

BEURRE MÉLANGÉ D'EAU

—

AVIS

—

Ce beurre contient . . . . . pour cent d'eau (caséine, lactose).

Un beurre pur n'en contient pas plus de 18 pour cent.

» Il est interdit d'ajouter sur l'emballage des indications autres que » celles relatives à la firme du producteur et du vendeur, comme » aussi de placer les inscriptions ci-dessus ou des inscriptions ana- » logues sur des enveloppes de beurre pur. »

En mettant en vigueur cet arrêté royal, le Gouvernement crut arrêter la fraude, mais les falsificateurs ne se tinrent pas pour battus et, estimant être en règle avec le règlement, ils exposèrent en vente des produits renfermant une quantité quelconque d'eau : 30, 35, 38 °/₀, dans des paquets ficelés et plombés, munis d'une étiquette renseignant la proportion, toujours la même : 40 °/₀ d'eau. Ils avertissaient ensuite leurs clients verbalement ou par circulaire que cette mention était faite pour se mettre à l'abri de poursuites éventuelles; le beurre contenant toujours une certaine quantité d'eau, ils avaient mis sur l'etiquette une proportion d'eau qui était de beaucoup supérieure à celle existant en réalité dans le produit, etc.

Des poursuites furent intentées à ces marchands sur la base d'analyses qui avaient démontré que la quantité d'eau existant dans le beurre était *inférieure* à celle mentionnée sur l'étiquette, et le tribunal correctionnel de Bruxelles, dans son audience du 4 mars 1905, condamna le prévenu par un jugement renfermant les considérants suivants [1].

« Attendu qu'il est constaté que l'inscription visée dans la prévention » n'indiquait pas la proportion exacte des substances autres que la

[1] *Bulletin du Service de surveillance des denrées alimentaires*, avril 1905, p. 183.

Digitized by Google

» matière grasse et le sel que contenait le beurre livré par l'intéressé;
» Attendu que cette omission constitue une violation de l'article 1er de
» l'arrêté royal du 18 septembre 1904, peu importe qu'il ait été indi-
» qué un chiffre supérieur à la proportion réelle des dites substances;
» que tolérer pareille indication rendrait illusoire l'arrêté royal précité
» et tendrait à faire admettre que l'inscription qu'il prescrit ne constitue
» qu'une formalité sans valeur pratique,
» Condamne... »

Ce jugement, qui fut confirmé par un arrêt de la Cour de cassation du 1er mai 1905, quoique absolument correct au point de vue du droit, n'en est pas moins singulier en ce sens qu'il condamne quelqu'un pour avoir introduit dans une denrée un produit étranger en quantité *inférieure* à celle déclarée.

Pour continuer leur commerce, les fraudeurs eurent alors recours aux inventeurs, et l'on fabrique actuellement des malaxeurs spéciaux qui introduisent dans le beurre des quantités d'eau exactement déterminées; étant donné qu'il est facile de connaître la proportion d'eau existant dans le beurre initial, on peut fabriquer de cette manière des produits contenant toujours la même quantité d'eau. On vend actuellement à Bruxelles des beurres renseignés comme renfermant 37.5 °/₀ d'eau et qui les renferment en effet toujours exactement.

Il est à remarquer que l'émulsion est, en général, si parfaite, que ces quantités énormes d'eau (j'ai analysé récemment un beurre qui en contenait 50 °/₀) ne se reconnaissent pas à la vue; seule la consistance très molle du beurre permet de soupçonner cette manipulation.

Il est certain que l'intention du Gouvernement n'a pas été, en réglementant cette question, d'autoriser la vente de beurre auquel on a ajouté de l'eau; il n'a voulu que tolérer la vente de beurres renfermant, comme cela s'observe quelquefois, surtout en été, un excès d'eau par suite d'un défaut de fabrication. Toutes les discussions qui ont eu lieu à ce sujet le prouvent.

Je citerai notamment quelques passages d'une circulaire ministérielle publiée en décembre 1903 (1) et relative au règlement de 1903.

« L'addition d'eau au beurre constitue une falsification au même titre
» que l'addition de matière grasse étrangère, lorsque cette addition est
» frauduleuse. La vente, l'exposition en vente tombent sous l'application
» du Code pénal.

» L'article du règlement n'est applicable qu'en ordre subsidiaire, au
» cas où l'acheteur, étant renseigné sur la qualité du beurre qui lui est

(1) *Bulletin du Service de surveillance des denrées alimentaires*, 1903, p. 369.

Digitized by Google

» vendu, le vendeur ne donne pas connaissance de l'*anomalie* dans la
» forme prévue par le règlement.

» Si, au contraire, le vendeur laisse ignorer à l'acheteur l'*anomalie* en
» question, il est passible des peines du Code pénal, du moment que
» cette anomalie est le résultat d'une manœuvre qui peut être qualifiée
» falsificative.

» Tel sera le cas pour le beurre contenant de l'eau résultant d'une
» addition directe ou voulue, ou même résultant d'une manœuvre anor-
» male opérée dans le but de retenir l'eau dans la denrée.

» L'analyste ne devra viser la contravention à l'arrêté royal que si,
» trouvant une teneur en non-beurre supérieure à 18 °/₀, il ne peut
» imputer cette teneur qu'à une imperfection dans la production. »

Du reste, il serait profondément illogique que l'on tolère pareil mélange n'introduisant dans le beurre, sans utilité aucune, qu'un produit sans valeur nutritive ni pécuniaire, alors que l'on défend strictement, sous peine d'une répression sévère, l'addition au beurre de margarine ou de corps gras quelconques qui ont cependant une valeur nutritive et pécuniaire.

C'est donc bien dans le but de permettre la vente de beurres mal préparés, laiteux comme disait le premier arrêté royal, qu'une imperfection dans la falsification ne saurait priver de leur excès de petit lait, que l'on n'a pas interdit la vente du beurre contenant un excès d'eau.

Mais le règlement tel qu'il existe actuellement n'a pas atteint son but. En effet, les beurres contenant un excès d'eau par défaut de fabrication ont une teneur en eau irrégulière et proviennent de petites fermes ; il est impossible au vendeur de les débiter dans la forme prescrite par l'arrêté royal, c'est-à-dire dans des paquets ficelés et plombés, munis d'étiquettes imprimées donnant l'indication exacte de la quantité d'eau qu'ils contiennent, ce qui suppose une analyse préalable, une production régulière et un matériel spécial.

L'arrêté royal est donc lettre morte pour ces producteurs, alors qu'il ne profite qu'aux falsificateurs, c'est-à-dire à ceux dont la production est régulière, à ceux qui savent quelle proportion d'eau ils introduisent dans leur marchandise, qui sont outillés pour obéir aux stipulations du règlement au point de vue de l'emballage, des étiquettes, etc., et qui, sous le couvert de l'arrêté royal, vendent des beurres renfermant 30, 40 et même 50 °/₀ d'eau.

Il serait beaucoup plus logique d'interdire la vente du beurre contenant plus d'une quantité d'eau déterminée, car il s'agit, dans l'espèce, ou bien de beurres falsifiés par addition d'eau, ou bien de beurres obtenus par une fabrication défectueuse, de produits de qualité infé-

Digitized by Google

rieure et dont le marchand connaît parfaitement la valeur. Il peut s'assurer, du reste, de celle-ci par des procédés très simples.

Ce qu'il faudrait surtout, c'est que le règlement stipule formellement que l'addition d'eau au beurre constitue une falsification au même titre que l'addition de matière grasse étrangère et que cette manipulation est donc passible des peines prévues par le Code pénal et non des peines de simple police dont les falsificateurs s'inquiètent fort peu.

Mais est-il possible de déterminer si l'excès d'eau se trouvant dans un beurre provient d'une mauvaise fabrication ou d'une addition voulue?

Cette détermination est possible dans beaucoup de cas.

En effet, lorsqu'un beurre contient un excès d'eau par suite d'un défaut de fabrication, lorsqu'une espèce d'émulsion s'est produite, empêchant l'expulsion du liquide aqueux, celui-ci retient une quantité anormale de caséine et de lactose, tandis qu'un beurre renfermant une forte proportion d'eau et une petite quantité de caséine et de lactose doit être considéré comme additionné d'eau.

Certains marchands vendent régulièrement des beurres renfermant 24 à 25 °/₀ d'eau avec des proportions normales de caséine et de lactose : 1 à 1.5 °/₀; ils en fournissent de cette espèce par quantités considérables dans toute la Belgique. Il s'agit évidemment de beurres de diverses provenances qui ne peuvent, par conséquent, avoir cette composition presque uniforme. Il suffirait donc de réunir devant la même juridiction quelques constatations de l'espèce, faites à quelques jours d'intervalle, pour établir la falsification; d'autant plus qu'une visite faite chez le fabricant démontrerait certainement la présence du malaxeur spécial dont il est question plus haut.

Les marchands qui font ce commerce illicite cherchent aussi dans beaucoup de cas à échapper à toute répresssion en produisant à l'audience une contre-expertise (1).

Celle-ci est, en général, faite quelques jours avant l'audience, plusieurs mois après la constatation de l'infraction, c'est-à-dire sur des produits altérés dans lesquels l'eau a disparu, en partie tout au moins,

---

(1) Un de mes confrères, dans un rapport de contre-expertise, faisait la constatation suivante : « Ce beurre a une faible teneur en cendres, ce qui montre qu'on n'a » pas rencontré la moindre trace de sel; c'est donc un indice sérieux, démontrant » qu'on n'a pas ajouté d'eau, cette addition ne se faisant, n'étant même sérieuse- » ment possible, qu'en ajoutant au préalable du sel destiné à retenir l'eau. »

C'est là une erreur grave : les beurres renfermant beaucoup d'eau contiennent rarement du sel; celui-ci n'intervient en rien dans l'absorption de l'eau par le beurre; il pourrait, au contraire, nuire à la formation et au maintien de l'émulsion.

Digitized by Google

dans la couche extérieure; le chimiste, pour avoir un échantillon moyen, mélange le tout, et l'analyse donne une proportion d'eau très inférieure souvent à celle trouvée par le premier chimiste. Si le magistrat, en présence de cette contradiction, ordonne une troisième expertise sur l'échantillon déposé au greffe et si l'expert désigné opère comme le contre-expert, il obtient un résultat semblable et même inférieur à celui-ci, ce qui amène naturellement un acquittement et produit sur l'esprit du juge une opinion défavorable quant aux capacités du premier chimiste, qui seul cependant a produit un rapport exact.

Ayant, dans plusieurs circonstances, été mêlé à de semblables contestations, j'ai étudié l'action du temps sur divers échantillons :

1° Une analyse faite le 15 septembre, aussitôt après le prélèvement, donne 19.6 °/₀ d'eau. L'analyse produite, trois mois après, par la défense ne donne plus que 14.7 °/₀, et la troisième expertise, faite un peu plus tard, conclut à 15.2 °/₀ d'eau.

J'ai repris le restant de l'échantillon que j'avais conservé; il était contenu dans un verre à confiture fermé simplement par une couverture en papier. Le beurre, qui ne formait pas une masse compacte dans le verre, était fort altéré et envahi par les moisissures. En disséquant en quelque sorte chaque fragment de la masse, j'ai pu diviser l'échantillon en trois parties bien distinctes : une partie moisie contenant 4 °/₀ d'eau, une couche extérieure, altérée, translucide, renfermant environ 5 °/₀ d'eau, et une partie intérieure rancie, mais ne présentant pas d'altération à la vue, contenant 19.6 °/₀ d'eau, soit exactement la proportion dosée lors de la première analyse.

Ce désaccord provenait donc tout simplement de la mauvaise conservation de l'échantillon ; les couches superficielles avaient perdu beaucoup d'eau.

2° Beurre prélevé le 16 novembre, formant un seul bloc enveloppé dans un morceau de papier parchemin; le tout renfermé dans une boîte rectangulaire en carton.

Analyse faite le 17 novembre : 23.2 °/₀ d'eau.

Contre-expertise faite le 9 mars : 12 °/₀ d'eau.

Au mois d'avril, le restant de l'échantillon pèse 63 grammes. Pas de moisissures.

La couche extérieure, en partie translucide, pèse 38 grammes et contient 13.6 °/₀ d'eau ; le morceau intérieur, rance, mais non autrement altéré, pèse 25 grammes et contient 21.6 °/₀ d'eau, ce qui, en tenant compte des proportions, donne une teneur moyenne en eau de 16.8 °/₀.

Digitized by Google

3° Beurre prélevé le 9 janvier. Un morceau enveloppé dans un papier parchemin, puis dans une enveloppe en papier fort.

Analyse faite immédiatement : 18.8 °/₀ d'eau.

Analyse faite le 18 septembre :

Couche extérieure translucide, plus jaune que la couche intérieure, sans moisissures. Poids : 25 grammes. Eau : 6 °/₀.

Couche intérieure, rance, mais non autrement altérée. Poids : 70 grammes. Eau : 19 °/₀.

Eau dans l'échantillon moyen : 15.6 °/₀.

4° Beurre prélevé le 28 mars, formant un morceau enveloppé dans un papier parchemin, puis dans une boîte en carton.

Analyse faite immédiatement : eau, 34 °/₀ ; sel, 3.2 °/₀.

Analyse faite le 19 septembre :

Toute la masse est du même aspect, cassante, fromageuse ; il n'y a pas de couche translucide. Poids total de l'échantillon : 73 grammes.

Un morceau de 8 grammes, enlevé à l'intérieur, donne 30.25 °/₀ d'eau.

Le restant, soit 65 grammes, donne 19.2 °/₀ d'eau.

Eau dans l'échantillon moyen : 20.5 °/₀.

5° Beurre prélevé le 15 novembre. Même emballage que le précédent.

Analyse immédiate : 24 °/₀ d'eau.

Analyse faite le 19 septembre :

Forte couche extérieure translucide de 50 grammes : eau 16 °/₀.

Morceau intérieur intact pesant 10 grammes : eau 23 °/₀.

Eau dans l'échantillon moyen : 17.15 °/₀.

6° Beurre prélevé le 30 octobre 1905, contenu dans un vase en verre, recouvert de papier.

Analyse immédiate : 27.2 °/₀ d'eau.

Analyse faite le 19 septembre 1906 :

Le beurre est envahi complètement par les moisissures ; il est impossible d'en retirer du beurre intact.

La masse donne 7.8 °/₀ d'eau.

L'examen de tous les échantillons que j'avais conservés m'a fait constater que le meilleur moyen d'empêcher le plus possible l'altération des échantillons de beurre, notamment au point de vue de la perte en eau, est de prélever des morceaux de beurre bien réguliers et compacts de 200 à 250 grammes, de les envelopper soigneusement d'un gros

Digitized by Google

papier parchemin et de les enfermer ensuite dans une boîte en métal ou en carton scellée. J'estime qu'il faut abandonner les vases en verre ou en métal dans lesquels on introduit des morceaux de beurre, car, dans ces conditions, la moisissure envahit rapidement toute la masse, le beurre s'altère profondément et l'eau disparaît aussi bien par évaporation, les moisissures jouant le rôle de capillaires, que par combinaison chimique avec les matières grasses. Dans les vases en verre, l'altération est encore accélérée par l'action de la lumière.

Dans tous les cas, il est indispensable que l'échantillon soit suffisamment important pour que l'on puisse, en cas de contre-expertise, trouver au centre un morceau de beurre contenant sensiblement la proportion d'eau primitive.

Comme conclusion à cette note, j'estime que :

1° Le règlement actuellement en vigueur, relatif à la quantité d'eau contenue dans le beurre, ne remplit pas le but poursuivi ; il favorise, au contraire, la vente de beurres additionnés d'eau ;

2° La vente du beurre renfermant un excès d'eau devrait être interdite, et l'addition d'eau devrait toujours être considérée comme une falsification au même titre que l'addition de matières grasses étrangères ;

3° La détermination de l'eau dans un échantillon de beurre conservé pendant un certain temps doit être faite, non sur l'échantillon tout entier, mélangé, mais sur le centre de l'échantillon seulement, la partie extérieure ayant perdu une grande partie de son eau ;

4° Les échantillons de beurre destinés à l'analyse doivent être prélevés et enveloppés dans des conditions spéciales, afin de retarder le plus possible la disparition de l'eau.

Laboratoire de la Ville de Bruxelles.
Octobre 1906.

Sur l'influence des sels ammoniacaux dans le titrage du zinc d'après le procédé de Schaffner,

par V. HASSREIDTER.

Dans un article publié en mai 1906 (p. 164 du présent *Bulletin*), M. Deckers arrive aux conclusions suivantes relatives à l'influence des sels ammoniacaux dans le titrage du zinc au moyen de sulfure sodique :

« Pour les solutions zinciques ammoniacales additionnées de

Digitized by Google

» 5 grammes de sel ammonique (chlorure ou sulfate), on emploie
» constamment 0cc2 à 0cc3 de Na^2S *en plus* que pour les solutions zin-
» ciques ammoniacales (à teneur égale en zinc, naturellement) sans
» excès de sels ammoniques pour arriver à l'égalité d'intensité des
» réactions au papier de plomb. »

Mes essais personnels, entrepris bien avant et aussitôt après la publication de l'article en question, m'ont conduit à un résultat diamétralement opposé à celui obtenu par l'auteur de l'article.

Je formulerai mes conclusions comme suit :

La présence d'un excès de sels ammoniques dans l'une des deux liqueurs à titrer accélère l'apparition de la coloration brune du papier de plomb; on emploie donc *moins* de sulfure sodique dans la liqueur qui renferme plus de sels ammoniques.

Je ne crois pas être démenti en disant qu'à l'heure actuelle M. Deckers ne maintiendra plus les conclusions exprimées dans son travail et qu'il parviendra à trouver la véritable cause de l'erreur commise.

Sur la détermination de la température critique de dissolution du beurre dans l'alcool à 99.1 °/₀ en poids (indice Crismer),

par L. VANDAM.

La présente note a pour objet de répondre à une critique formulée par M. Crismer dans une récente communication sur « la détermination exacte de la densité des alcools absolus à l'aide de leur température critique de dissolution ». (Voir ce *Bulletin*, t. XX, n° 9, septembre 1906, p. 294.)

L'auteur, citant un travail que j'ai publié sur le même sujet dans les annexes du *Bulletin du Service de surveillance de la fabrication et du commerce des denrées alimentaires* (mai 1906, p. 31), écrit ceci : « Je ne puis qu'exprimer le regret de ne pas voir les travaux de notre honorable collègue publiés dans le *Bulletin* de notre Société, avec tous les détails opératoires, car la forme concise qu'affectent les circulaires administratives ne permet guère, faute de renseignements, de les soumettre à la critique scientifique. »

Qu'il me soit permis de faire d'abord une observation :

Le travail que M. Crismer cite a été publié, non pas dans la partie

Digitized by Google

administrative du *Bulletin* du Service auquel j'ai l'honneur d'être attaché, mais dans les annexes réservées, notamment, aux communiqués scientifiques intéressant les denrées alimentaires. Je parle, bien entendu, du seul travail qui ait été publié et non pas de certaines notes d'un caractère tout à fait privé qui auraient pu être transmises antérieurement, et pour information, à mes collègues du Service.

Dans ces conditions, il ne peut être considéré comme une circulaire administrative, car je suppose que tout ce qui émane d'une administration ne doit pas nécessairement avoir ce caractère.

J'estime d'ailleurs que la concision d'une circulaire administrative ne serait pas seulement le seul défaut inhérent à ce genre de publication; elle serait en outre empreinte d'une certaine dépendance d'opinion, d'une forme d' « instructions à suivre », inconciliables avec tout travail d'ordre scientifique.

Ma note ne peut pas être ainsi interprétée; c'est pourquoi j'ai tenu à faire, avant tout, cette rectification.

L'étude en question a été conçue dans un but que je poursuis activement depuis quelque temps déjà : celui de faire admettre des méthodes mieux définies, en vue d'unifier les résultats si souvent contradictoires en matière d'analyse de beurre. C'est sa seule prétention.

J'ai l'intime conviction que si les analystes voulaient mieux s'entendre dans cette voie, ils feraient faire à la question de la répression des fraudes dans le commerce du beurre un pas peut-être plus grand et plus décisif que ne l'ont fait certaines mesures législatives.

L'expérience, déjà longue, que j'ai faite de l'indice Crismer m'a montré qu'il constituait un critérium très précieux, et généralement trop peu apprécié, pour la recherche des graisses étrangères; je voudrais en voir se généraliser l'emploi, et j'estime que s'il n'a pas été appliqué autant qu'il paraît désirable, cela tient en grande partie à certaines difficultés d'exécution : le réactif alcool, qui doit être employé, ne se conserve pas aussi facilement qu'une solution titrée quelconque. Il s'altère rapidement en absorbant de l'eau, et l'on sait combien cet élément est de nature à faire profondément dévier les indications que ce précieux indice pourrait nous donner.

Des travaux assez nombreux ont déjà été publiés sur la concordance de l'indice Crismer avec les autres données de l'analyse. Je n'entrerai pas dans la discussion de ces théories, mais j'en tire une observation : c'est que les désaccords survenus en cette matière doivent souvent avoir eu pour origine une détermination défectueuse des indices, et notamment de l'indice Crismer.

M. Crismer a cependant indiqué un moyen très rigoureux, quoique

Digitized by Google

extrêmement simple, d'obtenir un résultat d'une précision absolue : il consiste à déterminer la T. C. D. d'un pétrole étalonné avec l'alcool employé; on obtient ainsi sa densité très exacte et, de là, la correction à faire subir à la T. C. D. du beurre dans le même alcool pour avoir son « indice Crismer ».

C'est le moyen que je m'empressai de mettre à profit en me servant d'un pétrole que j'avais étalonné moi-même, suivant les indications renseignées à la page 30 du *Bulletin de la Société chimique*, tome XVIII, janvier 1904 : « Déterminer la densité d'un alcool absolu commercial et prendre sa T. C. D. à l'aide de 5 c. c. de liquide (pétrole). Connaissant, d'une part, la teneur en eau de l'alcool par sa densité, d'autre part, sa T. C. D., on a le point correspondant de la courbe; il suffit de mener par ce point une parallèle à l'une des courbes ci-dessus », courbes des variations de la T. C. D. en fonction de l'eau, déterminées expérimentalement par l'auteur, « pour être en possession de toutes les T. C. D. du pétrole considéré avec les différents alcools ». Ladite courbe servira à rechercher la densité de tout autre alcool et, par conséquent, la correction de la T. C. D. du beurre.

Je pris donc, avec tous les soins possibles, la densité d'un alcool à $\frac{15^{\circ}5}{15^{\circ}5}$ au moyen d'un picnomètre.

L'expérience fut faite en double et donna deux fois 0.7966, faisant abstraction de la cinquième décimale.

Cette densité correspondait à 0.896 °/₀ d'eau, d'après le tableau de Crismer, tiré des tables de Fownes (*Bulletin*, 10e année, mars 1897, p. 480), soit, en chiffres ronds, 0.9 °/₀. 5 c. c. de l'alcool donnaient, avec le même volume de pétrole, une T. C. D. de 30°5.

J'avais ainsi un point D du diagramme, par où je menai une parallèle B à la courbe A. de M. Crismer. (Voir figure ci-après.)

En regard des pour-cent d'eau, figurés en ordonnées, j'ai indiqué les corrections à faire subir à la T. C. D. d'un beurre pour le ramener à celle qu'il aurait avec l'alcool à 99.1 °/₀, et pour obtenir ainsi « l'indice Crismer » normal. Ces corrections sont calculées en prenant le coefficient angulaire de 0.58, établi par M. Crismer. (*Bulletin*, 9e année, p. 165.)

Les essais d'indice Crismer des beurres que je fis dans la suite furent rapportés au diagramme et je constatai qu'il était d'une application utile et donnait des résultats satisfaisants.

Voici un exemple choisi au hasard : j'ai pris la température critique d'un même beurre avec trois alcools différents, en déterminant pour chacun les corrections à faire suivant le procédé ci-dessus. En appli-

Digitized by Google

quant ces corrections, j'obtins, pour les trois essais, sensiblement le même indice Crismer.

Vérification de l'alcool.			Indice Crismer du beurre.	
T. C. D. du pétrole.	°/₀ d'eau.	Corrections pour le beurre.	Primitif.	Corrigé.
32.5	1.05	—0.8	56.5	55.7
30.5	0.9	0	55.5	55.5
27.3	0.7	+1.2	54.2	55.4

Ce résultat me permettait de conclure à l'efficacité du procédé pour la pratique courante des analyses du beurre. Mais j'observai dans la suite une anomalie assez bizarre : la courbe que je viens de décrire coupait la droite des abscisses au point 16°5, c'est-à-dire que la T. C. D. du pétrole dans l'alcool anhydre devait être d'environ 16°5. Or, grâce à l'obligeance de M. Crismer, il m'a été donné de constater que cette T. C. D., prise avec de l'alcool anhydre qu'il avait préparé lui-même au laboratoire de l'École militaire, était, non pas de 16°5, mais de 14° ! Où devait-on en rechercher la cause?

* * *

La première idée qui me vint à l'esprit fut que la densité de l'alcool qui m'avait servi à établir le point $\frac{0.7966}{30.5}$ de ma courbe était erronée. En menant par le point déterminé avec l'alcool anhydre une parallèle à la courbe, on voit que pour une ordonnée de 30.5 la densité aurait dû être d'environ 0.7971 à $\frac{15°5}{15°5}$ correspondant à 1.06 °/₀ d'eau, au lieu de 0.7966 que j'avais trouvé.

L'erreur aurait donc dû être de cinq unités de quatrième décimale. Bien que cela me parût absolument impossible, étant données les conditions de l'essai (1), j'entrepris néanmoins de refaire les densités d'autres

(1) J'étais certain de ma température à 1 ou 2 dixièmes de degré près.

Digitized by Google

alcools à $\frac{15°5}{15°5}$, en même temps que les T. C. D. avec le pétrole étalon. Voici les résultats :

Densité $\frac{15°5}{15°5}$	Eau °/₀	T. C. D.
0.7965	0.86	30°
0.7968	0.96	31.5
0.7969	0.99	31.7
0.7971	1.06	32.5
0.7974	1.15	33.5

Reportant ces données sur le diagramme, on voit que les points qu'elles déterminent tombent sensiblement sur la première courbe.

Comme il n'est pas logique d'admettre qu'une erreur, possible jusqu'à un certain point pour un essai, se renouvelle dans une série d'autres, toujours de la même grandeur et du même sens, je devais donc abandonner la première hypothèse et chercher ailleurs la cause de l'anomalie constatée.

*
* *

La table de Fownes, dont l'auteur s'était servi pour trouver les quantités d'eau correspondantes, pouvait être entachée d'une inexactitude qui aurait pu expliquer, dans une certaine mesure, le cas bizarre qui nous occupe. En effet, ladite table, ainsi que M. Crismer l'a constaté, ne correspond pas avec celle de Mendelejeff, celle-ci devant être considérée comme exacte. Si l'on prend, par exemple, l'alcool anhydre de Fownes de densité = 0.7938 à $\frac{15°5}{15°5}$, et si l'on transforme cette dernière en densité à $\frac{15°}{4°}$, on trouve :

$$0.7938 \times 0.999062 \text{ (densité de l'eau à 15°5 C.)} = 0.79305 \left(\text{densité à } \frac{15°5}{4°}\right)$$

$$0.79305 + 0.00084 \times 0.5 = 0.79347 \left(\text{densité à } \frac{15°}{4°}\right),$$

alors que Mendelejeff, confirmé par Crismer, donne 0.79367. Donc deux unités de plus à la quatrième décimale.

Mais là non plus ne gisait pas l'explication de l'anomalie : en supposant que toutes les densités de Fownes soient inférieures de deux unités de quatrième décimale à celles de Mendelejeff pour une même quantité d'eau (ce qui, d'ailleurs, n'est pas exact, ainsi que nous allons

Digitized by Google

le voir immédiatement), la seconde courbe, que l'on fixerait au moyen de ces nouvelles données, devrait être située encore plus en dessous de celle de Crismer et s'écarter, par conséquent, plus encore de celle qui était déterminée en partant de l'alcool anhydre.

Au reste, j'ai encore vérifié l'inutilité de cette dernière hypothèse en déterminant une densité à $\frac{15^\circ}{4^\circ}$, à 0°1 près, et en la rapportant à la table de Mendelejeff; voici ce que j'obtins :

Densité à $\frac{15^\circ}{4^\circ}$	°/₀ d'eau.	T. C. D.
0.79648	0.9	30.4

Ce dernier point tombait encore sur ma première courbe (1).

* * *

Restait une dernière supposition à faire; c'était que la courbe du pétrole que j'employais avait une autre direction que celle du pétrole étudié par M. Crismer.

Un essai sommaire me mit immédiatement sur la voie. En additionnant à l'alcool précédent une quantité d'eau très exactement pesée, de façon à obtenir un alcool à 98.45, sa température critique s'éleva à 39°3, et le point ainsi marqué tombait sensiblement en dessous de la première courbe.

On pouvait supposer, dès lors, que d'autres points, déterminés avec des alcools plus riches que 0.9 °/₀ d'eau, se trouveraient cette fois au-dessus de la même courbe, formant ainsi une ligne, non plus parallèle à celle de M. Crismer, mais asymétrique, et aboutissant au point 14 de l'abscisse pour le 0 de l'ordonnée.

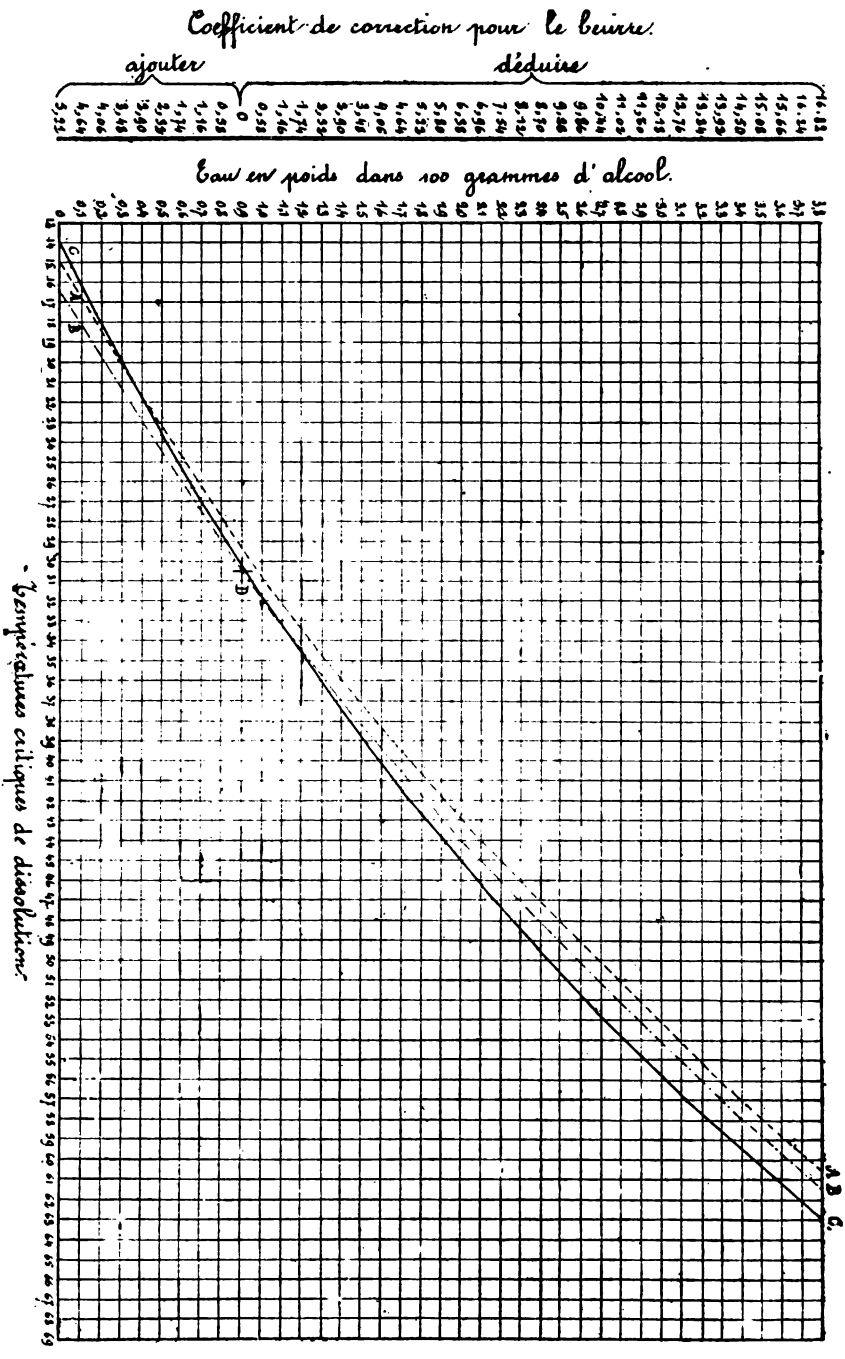
L'expérience l'a rapidement vérifié.

J'ai préparé de l'alcool anhydre par déshydratation avec la chaux vive du marbre, en suivant les indications de M. Crismer. Le quatrième jour, j'obtenais à la distillation un alcool de T. C. D. constante de 14°, c'est-à-dire la même température que celle qui avait été obtenue au laboratoire de M. Crismer avec l'alcool anhydre préparé par lui. J'étais donc certain de posséder le type d'alcool recherché.

---

(1) Ce qui confirme expérimentalement les constatations de M. Crismer, exposées dans ce *Bulletin*, t. XX, n° 9, p. 298, à savoir que, bien que les tables de Fownes doivent être considérées comme entachées d'erreur, il se fait que, par hasard, elles sont exactes pour des alcools d'environ 0.9 °/₀ d'eau.

Digitized by Google


Coefficient de correction pour le beurre.
ajouter
déduire
Eau en poids dans 100 grammes d'alcool.
Température critique de dissolution.
A B C.

Toujours en suivant les indications de l'auteur (*Bulletin*, t. XVIII, p. 28), j'ajoutai alors un même volume de pétrole et des quantités croissantes d'eau, pesées à 1 dixième de milligramme et à une température et une pression égales pour chacun des essais. A chaque opération, je rapportai le poids d'eau ajoutée à 100 grammes d'alcool aqueux et j'en déterminai la T. C. D. avec une approximation de 1 dixième de degré.

J'obtins ainsi les chiffres ci-dessous, qui, figurés sur un diagramme, m'ont donné une courbe d'une allure absolument parfaite, non plus parallèle à la première, mais coupant celle-ci précisément à l'endroit où j'avais déterminé les premiers points, en partant de la densité.

Voici les chiffres obtenus :

Eau % en poids.	T. C. D.
0	14.0
0 18	17.6
0 35	20.9
0.50	23 7
0.67	26.3
0.83	29.0
1.00	31.7
1.17	34 0
1.34	36.5
1.53	39.1
1.71	41.6
1.92	44.1
2.11	46.2
2.39	49.4
2.68	52.5
3.13	57.0
3.80	63.0

La conclusion à tirer est la suivante : La courbe des T. C. D. du pétrole employé n'étant pas parallèle à celle établie par M. Crismer dans ses travaux de 1904, il y a lieu de la déterminer seulement par le dernier moyen que je viens d'exposer. Ainsi obtenue, elle permet de corriger, dans des conditions d'exactitude très rigoureuse, les températures critiques de dissolution des beurres pour avoir leur indice Crismer normal.

L'emploi judicieux de cette courbe doit permettre d'arriver au but

Digitized by Google

proposé, c'est-à-dire l'unification des indices de températures critiques dans l'analyse des beurres.

Vu la facilité élémentaire de cet essai de contrôle, j'estime qu'il devrait être pratiqué préalablement à toute détermination d'indice Crismer et qu'une mention devrait en être faite dans tous les rapports d'expertises et dans tous les travaux analytiques.

Détermination de la densité de l'alcool éthylique absolu et application à l'analyse des beurres,

par L. CRISMER.

Les faits signalés par M. Vandam, et que je l'ai invité à publier *in extenso* dans notre *Bulletin*, intéressent beaucoup de nos collègues; la discussion qu'ils éveillent ne peut que gagner, je pense, à se produire dans le *Bulletin* de notre Société.

Dans ma note de 1904 (1) sur les alcools méthyl-, éthyl-propyliques, j'avais indiqué deux manières d'utiliser les températures critiques de dissolution (T. C. D.) pour fixer la densité ou la teneur en eau d'un alcool éthylique absolu, rapidement, et avec une exactitude beaucoup plus grande que ne le comportent les déterminations usuelles des densités à la balance de Westphal, ou au picnomètre :

1° Prendre une densité exacte (avec thermostat et picnomètre spacieux, comme je l'avais fait) d'un alcool absolu commercial; déterminer sa T. C. D. à l'aide d'un pétrole. Connaissant la teneur en eau de l'alcool par sa densité et sa T. C. D., on possède un point de la courbe des T. C. D. du pétrole avec les divers alcools aqueux. Par ce point, mener une parallèle à la courbe primitivement tracée, en partant d'une quantité pesée d'alcool anhydre à laquelle j'avais fait vingt-cinq additions d'eau successives. Un alcool de densité inconnue donne-t-il une T. C. D. de 31° par exemple, avec le pétrole étalonné, le point de la courbe dont l'abscisse est 31°, renseigne sur l'ordonnée la quantité d'eau et, par conséquent, la densité.

2° Prendre un alcool absolu, commercial; le déshydrater par la chaux du marbre ou de la craie, jusqu'à ce que des prises d'essai révèlent une T. C. D. minima constante. Recueillir à la distillation, dans un ballon taré, une certaine quantité de l'alcool anhydre, en s'assurant que

(1) Ce *Bulletin*, t. XVIII, 1904, pp. 1-39.

Digitized by Google

les T. C. D. des distillats extrêmes restent constantes. Prendre la T. C. D. de l'alcool avec le pétrole à étalonner, puis fixer, après addition de quantités pesées d'eau, une couple de points de la courbe des T. C. D.

La mesure des quantités d'eau à l'aide d'une pipette de Geissler, divisée en centièmes de centimètre cube, peut remplacer les pesées exactes dans les travaux ayant seulement en vue d'unifier les résultats de l'examen des beurres, parce que des écarts de quelques dixièmes de degré dans les T. C. D. n'ont ici aucune importance.

M. Vandam a d'abord appliqué la première méthode en partant d'un alcool absolu dont il avait déterminé la densité à 15°5, « avec tous les soins possibles ». Sans vouloir insister sur l'importance qu'il y a à connaître quels étaient ces soins, et dans quelles limites d'erreurs ces déterminations de densités étaient effectuées, j'arrive de suite à la constatation que fit M. Vandam, de discordances entre la parallèle à la courbe des T. C. D., tracée d'après le procédé I, avec son pétrole, et la courbe qu'il traça avec le même pétrole, en observant le procédé II.

M. Vandam en conclut que le procédé II seul doit être utilisé.

C'est possible; mais je crois que ce point, pour être définitivement établi, réclame une confirmation par de nouvelles expériences. Voici pourquoi :

Si les données du dernier tableau de M. Vandam sont exactes, et si les expériences que j'ai exécutées [1] devant son collègue, M. André, le sont également, il en résulte que deux pétroles (celui de M. Vandam et le mien) qui donnent la même T. C. D. avec l'alcool anhydre ne donnent pas les mêmes courbes de T. C. D. quand on additionne cet alcool anhydre de quantités croissantes d'eau.

En effet, si l'on compare les deux diagrammes figurant nos deux expériences, on constate :

Alcool a	T. C. D. Vandam.	T. C. D. Crismer.
0.00 °/o d'eau.	14°	13°95
0.89 —	29.9	28.8
1.34 —	36	34.8

Il s'ensuit que les deux pétroles ne sont pas identiques, quoique de même T. C. D. avec l'alcool anhydre; ou que, s'ils sont identiques, nos

[1] Ce *Bulletin*, t. XX, 1906, pp. 294-305.

Digitized by Google

procédés opératoires conduisent à des écarts dont je ne puis voir la raison que dans une discordance de nos thermomètres.

Sans doute, deux pétroles de même T. C. D. peuvent légèrement différer de composition. Un pétrole de T.C. D. de 16°, par exemple (avec l'alcool anhydre), peut, en s'oxydant à la lumière, se modifier de façon à donner 14°; en même temps qu'il s'oxyde graduellement, un tel pétrole jaunit d'habitude; ou encore, au magasin, lors de l'achat du pétrole, on a pu mesurer ce liquide dans des récipients ayant contenu d'autres substances, des huiles, par exemple; de ce fait, la T. C. D. a pu s'abaisser ou s'élever jusqu'à 14°. Il est curieux de voir combien le pétrole se révèle constant de composition, à Bruxelles, et à des années d'intervalle. Cela est dû, vraisemblablement, à ce fait que les produits vendus proviennent des immenses approvisionnements des tanks anversois.

Quoi qu'il en soit, il existe un moyen bien simple de résoudre le petit problème soulevé : c'est que nous effectuions en commun, M. Vandam et moi, une série de déterminations nouvelles, en utilisant le pétrole de M. Vandam et en employant simultanément nos deux thermomètres. Je suis tout à la disposition de mon collègue pour accomplir ce travail peu absorbant.

Un mot encore au sujet des densités des alcools. Je rappelais dans ma dernière note que M. Winkler (1) s'est donné beaucoup de peine pour déterminer des densités à 5 décimales d'alcools anhydres obtenus à l'aide du calcium métallique. Quand il a utilisé un thermostat à 0°, c'est-à-dire de la glace fondante, les densités de Winkler concordent assez bien avec celles de Mendelejeff et, conséquemment, avec les miennes. A 20° et 25° se révèlent de sensibles écarts. Mais on ne peut tirer de conclusions des densités données par Winkler, parce que cet auteur n'a pas cru devoir utiliser un thermostat pour ces températures. Il a « pris soin de maintenir la température constante à l'aide d'un thermomètre gradué en dixièmes de degré »; seulement il ne dit pas comment il s'est assuré que ces soins étaient efficaces.

Depuis, un travail récent de Peter Klason et Evert Norlin (2) a paru encore, sur les alcools méthyliques et éthyliques purs et leurs densités. Les deux auteurs ont retiré l'alcool méthylique et l'alcool éthylique des sulfates correspondants de méthyle et d'éthyle et de potassium, purifiés

---

(1) *Berichte der deutsche chem. Gesellschaft*, t. XXXVIII, 1905, pp. 3612-3616.

(2) Af. Peter Klason och Evert Norlin, *Framställning af Kemiskt ren metyl- och etylalkohol, etc.* (Arkiv för Kemi, etc. Upsala, 1906, t. II, n° 24, pp. 1-7, et Chem. Centralblatt, 1906, n° 19, p. 1480.)

Digitized by Google

par cristallisations. Ils ont finalement déshydraté leurs alcools par du calcium métallique et déterminé leurs densités.

Voici, comparées aux miennes, les données de leurs expériences :

	Alcool méthylique a		Alcool éthylique a	
	$\frac{15^\circ}{15^\circ}$	$\frac{20^\circ}{4^\circ}$	$\frac{15^\circ}{15^\circ}$	$\frac{20^\circ}{4^\circ}$
P. Klason	0.796472	0.79134	0.79413	0.78938
Crismer.	0.79665	0.79141	0.79433	0.78945

Ils opéraient avec des picnomètres d'une capacité de 40 grammes environ, portant un thermomètre gradué en degrés, et ils assuraient la constance de la température au moyen d'un simple flacon de Dewar. Il me paraît que dans de telles conditions leurs densités à 5 décimales (et 6 décimales!) sont illusoires, quelque purs que fussent les alcools. Chose curieuse, ces auteurs ont trouvé que les alcools ainsi préparés sont inodores.

P. Klason et E. Norlin ont appliqué à l'alcool méthylique le critérium de pureté que Winkler avait employé pour l'alcool éthylique, à savoir : lorsque l'alcool est anhydre, le calcium métallique s'y dissout en dégageant de l'hydrogène et sans donner de boue d'hydroxyde de calcium. Ce critérium, qui est valable pour l'alcool éthylique, ne peut plus l'être pour l'alcool méthylique, car j'ai démontré que la chaux hydrate l'alcool méthylique, que l'alcoolat de calcium et l'eau restent parfaitement en équilibre dans l'alcool limpide et que, par conséquent, rien ne s'oppose à ce que du calcium déplace l'hydrogène de l'alcool, en présence d'eau, et sans qu'il se produise la moindre trace d'hydroxyde.

Les tables de densités de Mendelejeff ne sont donc pas ébranlées par les déterminations récentes dont je viens de parler.

Digitized by Google

De quelques progrès récents faits dans la connaissance des états critiques [1],

par J. TIMMERMANS.

1. **Point critique d'un liquide pur** (fig. 1). — Supposons que nous possédions une série de tubes de verre, scellés et purgés d'air, et contenant des quantités variables d'éther; dans chacun de ces tubes, à la température ordinaire, nous aurons donc une couche de liquide surmontée d'un espace rempli de vapeur saturée; examinons rapidement l'influence d'une élévation de température sur le contenu des tubes. Dans les uns, la couche liquide, peu volumineuse dès le début, ira toujours en diminuant jusqu'à ce qu'elle se soit vaporisée complètement; dans d'autres, au contraire, le liquide, prépondérant dès l'abord, se dilatera progressivement jusqu'à remplir le tube tout à fait, et dès lors une nouvelle élévation de température provoquera l'explosion de l'appareil; enfin, dans les derniers, où le degré de remplissage varie entre les deux extrêmes précédents, les volumes à peu près égaux occupés par la vapeur et le liquide varieront peu, mais le ménisque de séparation des deux couches, d'abord fortement concave, ira en s'aplatissant peu à peu jusqu'à devenir tout à fait horizontal et plan. C'est qu'à ce moment, le liquide, à cause de sa dilatation progressive, et la vapeur, soumise à des pressions de plus en plus fortes, ont des densités qui se rapprochent rapidement l'une de l'autre, si bien qu'elles finissent même par devenir tout à fait égales; dès lors, *il n'existe plus aucune différence de propriété ni de nature entre le liquide et sa vapeur*, le ménisque de séparation disparaît et le contenu du tube devient brusquement homogène. La température de disparition du ménisque est une constante, caractéristique pour chaque corps pur étudié : la *température critique*.

C'est en se basant sur des observations de cette espèce qu'Andrews (1863-1869), au cours de ses célèbres recherches sur la liquéfaction de l'acide carbonique, est arrivé à la conception du point critique de vaporisation, l'une des acquisitions les plus fécondes de la physique et de la chimie contemporaines.

Pour se faire une idée complète du phénomène, la figure 1 nous sera

---

[1] Dans mon travail, j'écrirai souvent T. pour température; cr. pour critique; V. pour vaporisation et D. pour dissolution.

Digitized by Google

d'un grand secours; on y porte sur les abscisses les densités de la vapeur et du liquide saturés qui sont en équilibre aux différentes températures indiquées par les ordonnées correspondantes; on voit que dans la région critique, une élévation extrêmement faible de la température suffit pour rendre identiques les deux couches d'un fluide qui, jusque-là, différaient encore notablement de densité; il en résulte que, dans cette portion du diagramme, la courbe des densités est à peu près tout à fai horizontale, et que le ménisque de séparation des couches disparaît avec les caractères d'un point critique et *à une température constante à quelques centièmes de degré près, pour une série de densités moyennes du fluide assez différentes;* c'est, en effet, ce que l'on observe, car, comme je l'ai indiqué plus haut, une série de tubes scellés de même contenance, mais plus ou moins remplis d'éther, et où la densité moyenne du fluide varie donc dans d'assez larges limites, fournissent toujours la même température critique; cette dernière observation, après de longues discussions, semble avoir trouvé sa confirmation expérimentale définitive dans les récentes recherches de Travers et Usher (novembre 1906).

Une loi curieuse a été découverte par Cailletet et Collardeau (1886) à l'examen du diagramme précédent : c'est la *loi du diamètre rectiligne;* le lieu géométrique des points donnant pour chaque température la *moyenne des densités des deux phases vapeur et liquide saturés est une droite passant par le point critique;* en ce point, le fluide a sa *densité critique* et se trouve sous la pression critique; les admirables expériences de Sydney Young (1886-1906) ont permis à cet auteur de démontrer que, dans la plupart des cas, la droite doit être remplacée par une courbe de très grand rayon.

Il résulte de cet exposé que le point critique est le point du diagramme où un liquide pur et sa vapeur saturée atteignent la même densité; cette définition *se confond, pour les corps purs,* avec la définition courante : la T. cr. est la plus haute température où il soit possible d'encore liquéfier un fluide; au-dessous de cette T. cr., on peut avoir deux phases : le *liquide* et sa *vapeur;* au-dessus de cette T., elles sont identiques, et l'on réserve à cet état de la matière le nom de *gaz.*

2. Phénomènes critiques de vaporisation pour les mélanges de deux liquides. — La condensation rétrograde (fig. 1). — L'étude des propriétés des mélanges de liquides au point critique a conduit dans ces dernières années à des découvertes très intéressantes. En 1880 déjà, Cailletet avait remarqué que des mélanges de CO^2 + air, étudiés sous forte pression à une T. supérieure de quelques degrés seulement au point cr. et, par consé-

Digitized by Google

quent, homogènes, donnaient lieu cependant à la formation de deux couches, si l'on diminuait suffisamment la pression, tout en maintenant constante la T. Des phénomènes analogues ont été fréquemment signalés depuis, et Kuenen, qui en a fourni la théorie, leur a donné le nom de *condensation rétrograde.*

Examinons les faits de plus près à l'aide de la figure 1; soit un mélange de deux gaz que nous étudions à T. constante et sous pression variable.

A. — A toute T. inférieure à la T. cr. du mélange, celui-ci est complètement liquéfié pourvu que l'on exerce une pression suffisante; si la

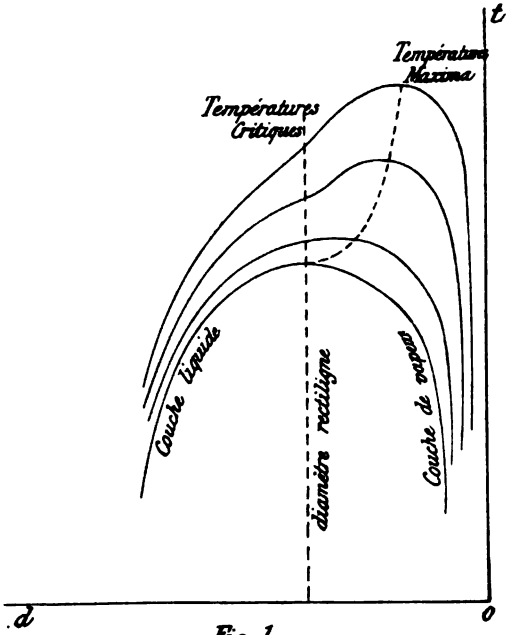


Fig. 1.

pression diminue, le mélange donnera lieu, à partir d'une pression déterminée, à la formation d'une couche de vapeur d'abord peu volumineuse et qui augmente progressivement de volume aux dépens de la couche liquide, jusqu'à ce que le mélange soit complètement vaporisé. Tant que les deux couches seront en présence, chacune d'elles gardera une composition et une densité invariables et la pression restera constante; nous avons affaire ici à la *vaporisation* et à la *condensation normales,* telles qu'elles se présentent aussi pour un corps pur.

Digitized by Google

B. — A la T. cr., les phénomènes prendront un autre aspect : celui de la *condensation critique*. Le mélange, homogène à toute pression supérieure à la pression critique, se divisera brusquement en deux couches d'égal volume en atteignant cette presion; une diminution ultérieure amènera, comme dans le cas précédent, une augmentation de volume de la vapeur aux dépens du liquide, jusqu'à la disparition complète de celui-ci.

C. — A des T. légèrement supérieures à la T. cr., on aura la *condensation rétrograde propre aux mélanges de liquides*. Le mélange restera homogène, même à la pression cr.; mais par une diminution ultérieure de la pression, il donnera lieu de nouveau à la formation de deux couches, dont l'une (ici la couche liquide inférieure), d'abord très petite, grandira progressivement de volume, passera par un maximum, puis diminuera de nouveau, pour disparaître enfin par vaporisation complète, sans avoir occupé jamais plus qu'une faible partie du volume total.

D. — Enfin, au-dessus de la T. maximum où la condensation rétrograde est encore observable, le mélange des gaz restera homogène, quelle que soit la pression qu'il supporte.

On voit que la caractéristique principale du phénomène de la condensation rétrograde est l'existence possible de deux couches fluides au-dessus de la T. cr. des mélanges de liquides. Il est donc nécessaire de distinguer entre deux constantes qui s'étaient confondues en ce qui concerne les corps purs : la T. cr. et la *T. maxima de vaporisation;* à la T. et sous la pression critiques (suivant la définition de Gibbs, Ostwald et Duhem), les deux couches fluides en présence se confondent brusquement, parce qu'elles ont atteint des compositions infiniment voisines, et le ménisque qui les séparait, disparaît avec tous les caractères d'un point cr.; au contraire, en opérant sous la pression maxima et en s'élevant vers la T. maxima, la couche des vapeurs, beaucoup plus volumineuse que la couche liquide, grandit progressivement aux dépens de cette dernière, jusqu'à ce que celle-ci, en atteignant la T. maxima, disparaisse par vaporisation totale au bas du tube-laboratoire.

3. **Régularités concernant les T. cr. des corps purs et des mélanges.** — Déjà avant les recherches d'Andrews, on était parvenu à liquéfier la plupart des fluides en les soumettant à des pressions suffisantes; seuls quelques-uns, considérés comme gaz permanents, avaient résisté à tous les efforts des expérimentateurs (O^2, N^2, H^2, CO et CH^4). C'est le mérite du célèbre savant anglais d'avoir indiqué les conditions physiques de la liquéfaction

Digitized by Google

des fluides et d'avoir servi ainsi de guide aux travailleurs. Suivant ses traces, de nombreux chercheurs ont déterminé les constantes critiques d'un grand nombre de corps, et l'on est parvenu à condenser tous les fluides étudiés, sauf l'hélium, qui a résisté jusqu'aujourd'hui à toutes les tentatives, à cause, sans doute, de l'abaissement excessif de sa T. cr. (Olszewski, 1906). Il en est de même des mélanges de gaz, et les belles recherches de Duhem et de Caubet dans cette voie ont rendu ce nouveau domaine susceptible d'applications industrielles.

On trouvera dans plusieurs ouvrages des tables fournissant une liste complète des constantes critiques connues; tels sont les articles de E. Heilborn (1890) et de Ph.-A. Guye (1902), les tableaux synoptiques des livres de Mathias (1904) et de Landolt-Börnstein (1905).

La comparaison des diverses données expérimentales a conduit à différentes règles empiriques, qui, comme la plupart des régularités formulées dans d'autres domaines, comportent beaucoup d'exceptions et ne peuvent guère servir de guide que pour certaines classes, assez restreintes, de corps, dont quelques homologues ont déjà fait l'objet de recherches expérimentales.

Les plus connues d'entre ces règles ont été formulées par Pawlewski (1882) :

a) Les composés isomères, de constitution analogue, ont à peu près la même T. cr. Exemple :

	T. cr.
Formiate d'isobutyle.	278.2
Acétate de propyle	276.2
Propionate d'éthyle	272.9
Isobutyrate de méthyle	267.6

b) Dans les diverses séries de composés homologues, il existe une différence de T. cr. à peu près constante entre deux termes successifs de la même série. Exemple :

$ClCH^3$.	141.5	41.0
ClC^2H^5	182.5	38.5
ClC^3H^7	221.0	

Pawlewski a encore énoncé une troisième règle, fort simple, concernant la T. cr. des mélanges : celle-ci varierait en raison directe de la composition du mélange, et cette règle a été souvent confirmée dans la suite par les expériences. Néanmoins certaines irrégularités se sont fait jour (Kuenen : $C^2H^6 + N^2O$), et la découverte par Caubet et Centners-

Digitized by Google

zwer de mélanges dont la T. cr. passe, pour une composition donnée, par un minimum, enlève à la troisième règle de Pawlewski le caractère d'une loi, pour ne lui laisser que celui d'une régularité empirique. C'est ainsi que certains mélanges d'alcool et d'éther ont une T. cr. inférieure à la fois à celle des deux composants purs; en ce point minimum, la composition des couches liquide-vapeur est la même, seules leurs densités diffèrent; on se trouve donc dans un état d'*équilibre indifférent, le mélange pouvant, à pression constante, occuper une infinité de volumes différents entre ceux de la vapeur et du liquide saturés.* Ce phénomène est analogue à ceux étudiés par Konovalow notamment pour les mélanges de liquides dont la T. d'ébullition passe par un maximum ou un minimum (acide chlorhydrique + eau, par exemple); c'est en souvenir de ce savant et de Gibbs, qui a fourni la théorie générale de ces phénomènes, que Caubet donne à ces T. cr. maxima ou minima le nom de *point de Gibbs et de Konovalow.*

4. Phénomènes critiques pour les solutions d'un solide dans un liquide : a) *Solidification rétrograde.* — En ce qui concerne les solutions d'un corps solide dans un liquide, les récents travaux de Smits ont éclairci divers points obscurs. En général, pour les mélanges de liquides ou de corps fondus, miscibles en toutes proportions, il est possible de déterminer expérimentalement la série complète de T. cr. de tous les mélanges possibles. Pour ce qui est des solutions de solides à point de fusion très élevé et peu solubles dans le liquide étudié, les faits sont au contraire plus complexes.

Partons du dissolvant pur et ajoutons-y progressivement le solide à dissoudre; il s'ensuivra une élévation constante de la T. cr. de la solution jusqu'au moment où, à la T. cr. même, la solution sera saturée; à partir de ce moment, l'ajoute d'un excès quelconque du corps solide restera sans influence sur la T. cr.; en-dessous de cette T., le système comprendra une phase vapeur, la solution saturée et un excès de solide non dissous; au-dessus de la T. cr. de la solution saturée, resteront seules en présence la phase solide et une *solution gazeuse où le solide sera dissous dans le gaz sous pression*: telle est l'explication du phénomène étudié par Villard, de la solubilité des solides dans les gaz sous pression; de plus, dans ces conditions, il devient impossible de déterminer la T. cr. de solutions encore plus concentrées que la solution saturée, à moins d'opérer dans des systèmes instables de solutions sur saturées.

b) *Température critique des solutions.* — De son côté, l'étude quantitative de l'influence exercée par les solides dissous sur la T. cr. des

Digitized by Google

liquides a fait l'objet d'importantes recherches de Centnerszwer et de Van 't Hoff.

Il résulte de ces travaux que la dissolution de solides peu volatils dans un liquide a toujours pour effet d'élever la T. cr.; que cette élévation est à peu près proportionnelle à la concentration du corps dissous; enfin, que l'élévation moléculaire de la T. cr. est toujours excessivement grande.

Van 't Hoff, se basant sur les lois précédentes, a énoncé la formule suivante, que l'expérience a confirmée fort bien jusqu'ici :

$$\frac{m \times t}{M \times T} = \text{constante} = 0.03.$$

m y représente le poids moléculaire du corps dissous, M celui du dissolvant, T la T. cr. du dissolvant pur (en T. absolues) et *t* l'élévation en degré de la T. cr. pour une solution contenant 1 °/₀ du corps dissous. Les valeurs trouvées pour la constante (K) et l'élévation moléculaire (E) sont les suivantes :

Solvants.	NH^3 — E = 724	K = 0.029		Centnerszwer.
	SO^2 — E = 219	K = 0.028		Centnerszwer.
	CO^2 — E = 386	K = 0.028	:	Büchner.

5. **Continuité ou miscibilité.** — Au point critique, le liquide et sa vapeur deviennent-ils identiques ou, conservant leur individualité, deviennent-ils simplement miscibles en toutes proportions? La première de ces théories, celle de la continuité entre l'état liquide et l'état gazeux, énoncée par Andrews, est la théorie classique généralement adoptée; la seconde est défendue par De Heen et Traube notamment. Pour décider entre elles, une longue série d'essais a été entreprise par divers auteurs sans que, jusqu'aujourd'hui, la question puisse être considérée comme définitivement vidée.

On a cherché à vérifier certaines conséquences propres à la théorie de la continuité en examinant, soit si toutes les propriétés considérées communément comme caractéristiques de l'état liquide se retrouvaient dans les gaz, soit si les diverses propriétés des fluides variaient d'une façon continue ou si elles changeaient brusquement d'intensité en passant par le point critique.

Les expériences ont permis d'établir de la sorte que les gaz sous pression jouissent d'un pouvoir dissolvant notable (Hannay et Hogarth), que ces solutions conservent les spectres caractéristiques propres aux solutions liquides (l'iode en dissolution dans l'acide carbonique gazeux, par exemple, a le spectre de l'iode dissous et non celui de l'iode vaporisé,

Digitized by Google

Cailletet, Wood); enfin, que les solutions gazeuses d'électrolytes conservent un certain degré d'ionisation au delà du point critique (Hagenbach, Eversheim, Franklin, Walden).

D'autre part, il a été constaté qu'à la T. cr. les corps passaient de l'état liquide à l'état gazeux sans changement brusque ni de la densité (De Heen, Traube), ni de l'indice de réfraction (Galitzine), ni de la constante diélectrique (Hagenbach, Eversheim); néanmoins, encore à plusieurs degrés au-dessus de la T. cr., il subsiste une différence notable de propriétés entre les couches superposées du fluide étudié; ce n'est que par suite d'une diffusion fort lente ou à la suite d'un brassage énergique que l'homogénéité complète est atteinte. Cette anomalie est considérée par les partisans de la théorie de la miscibilité comme la preuve de l'existence simultanée, même au delà du point cr., de molécules liquidogènes et gazogènes ne se mêlant complètement ou ne se transformant les unes en les autres qu'après un certain laps de temps; tandis que les théoriciens de la continuité attribuent ces anomalies à un défaut principiel de la méthode expérimentale : c'est que l'équilibre ne serait pas encore atteint au moment des mesures.

Enfin, un dernier phénomène, qui encore une fois est susceptible de recevoir différentes interprétations, est celui de Cagniard de la Tour : ce physicien, confirmé par un grand nombre d'auteurs postérieurs, prétend que, à condition d'opérer sous des pressions déjà assez différentes de la pression critique, il est possible d'observer la disparition du ménisque vapeur-liquide à des températures légèrement, mais nettement, inférieures à celle du point cr. proprement dit. Ce phénomène, qui, s'il était exact, serait en effet en contradiction complète avec les idées classiques, est en somme le dernier grand cheval de bataille des partisans de la théorie liquidogène; mais là aussi, les expériences les plus récentes (Travers et Usher, novembre 1906) et les plus soignées sont favorables à Andrews : de l'éther contenant des traces d'alcool présente nettement le phénomène de Cagniard de la Tour, mais, tout à fait pur, il donne lieu à la disparition du ménisque à une T. cr. invariable (à 0°05 près), quelles que soient les pressions sous lesquelles on opère.

6. **Phénomènes critiques de dissolution** (fig. 2). — A côté des phénomènes critiques de vaporisation viennent se ranger ceux de dissolution, qui offrent avec les premiers un parallélisme absolument complet. La comparaison est basée sur l'analogie des gaz et des corps dissous, mise en lumière par Van 't Hoff. Etudions un mélange à proportions égales de phénol et d'eau : à la T. ordinaire, on a deux couches liquides en présence, séparées par un ménisque concave; l'une contient du phénol

Digitized by Google

avec un peu d'eau, l'autre est une solution diluée de phénol dans l'eau, comparable à une vapeur peu concentrée; à 100°, au contraire, le mélange de ces deux liquides est tout à fait homogène, quelles que soient les proportions des composants; si la T. baisse, on n'observera aucun changement jusqu'à 70° environ; on commencera alors à apercevoir une opalescence caractéristique dont nous reparlerons plus loin (§ 8), et à 66° environ, le mélange deviendra brusquement laiteux et après un instant, sans qu'il y ait eu une variation appréciable de la T., il se divisera en deux couches d'égal volume, séparées par un ménisque parfaitement plan; un abaissement ultérieur de la T. amènera une courbure progressive du ménisque et nous reviendrons ainsi à notre point de départ.

Les phénomènes sont, on le voit, fort ressemblants à ceux que l'on observe au point cr. de V. d'un liquide pur, et l'analogie se poursuit, puisque au point cr. les deux couches liquides en présence ont la même composition et que l'on retrouve ici également le phénomène de Cagniard de la Tour; quelles que soient les proportions des deux composants, pourvu qu'on ne sorte pas de certaines limites plus ou moins larges, la T. cr. de D. observée reste absolument constante; enfin la loi du diamètre rectiligne trouve ici également sa confirmation (Rothmund).

Ces analogies sont encore plus frappantes si l'on compare les diagrammes concernant les phénomènes cr. de D. à ceux des phénomènes cr. de V. (fig. 2); ici également, dans les figures, nous choisirons comme axe des ordonnées les T., et nous porterons sur les abscisses la composition en pour cent des mélanges liquides étudiés; dans ces conditions, les figures 1 et 2 sont si ressemblantes qu'elles sont presque superposables.

Le parallélisme a été développé en premier lieu par Orme Masson (1889), qui utilisait les recherches d'Alexejeff (1887), puis repris par Rothmund (1894); en ce qui concerne les systèmes à trois composants, un travail de comparaison systématique a été entrepris par Timmermans (1906), qui se servait surtout des documents réunis par les écoles de Schreinemakers (1899) et de Bancroft (1901).

Pour ce qui est des régularités constatées entre les T. cr. de D. de divers liquides dans un même second composant, Crismer (1904) a pu vérifier une règle semblable à la deuxième règle de Pawlewski; pour le cas huile de paraffine + alcools, la différence de T. cr. de D. entre divers homologues est à peu près constante; d'autres cas où la même règle se vérifie n'ont pas encore pu être étudiés, parce que les différences de T. cr. entre deux homologues étant ordinairement très grandes, on passe

Digitized by Google

presque toujours soit à des homologues inférieurs miscibles en toutes proportions, soit à des homologues supérieurs qui se volatilisent avant d'avoir atteint la T. cr. de dissolution.

Parmi les autres règles énoncées, celle de Lehfeldt, suivant laquelle des couples de liquides dont l'un au moins est polymérisé, seraient seuls susceptibles de fournir une T. cr. de dissolution, n'est qu'approximativement vérifiée; car les cas CO^2 + nitrophénol (Büchner), hexane + nitrobenzol (Timmermans), amylène + nitrobenzol (Konovalow) constituent des exemples de liquides, tous deux non associés, et fournissant néanmoins une T. cr. avec opalescence critique magnifique.

Est très utile, au contraire, la règle de Rothmund, d'après laquelle les liquides de constante diélectrique rapprochée seraient miscibles, ceux où elle est très éloignée, au contraire peu solubles entre eux, les types intermédiaires fournissant seuls des T. cr. abordables; cette règle se confirme généralement, bien que quelquefois une structure fort différente suffise pour rendre non miscibles des liquides de constante diélectrique assez rapprochée (benzol-résorcine; eau-cyanure d'éthylène; etc.).

7. **Température critique de dissolution dans les systèmes de trois composants** (fig. 2) : a) *Solidification rétrograde* (Timmermans). — En présence d'un troisième composant, les phénomènes se compliquent. Soient portées sur un même diagramme, une série de courbes de saturation du phénol avec des solutions aqueuses de NaCl de concentrations croissantes. En partant de l'eau pure, les diverses solutions aqueuses de NaCl, mélangées au phénol, donneront lieu à une série de courbes concentriques, s'élargissant de plus en plus, jusqu'au moment où la saturation en sel sera atteinte; à partir de ce moment, un excès de sel pourra bien se dissoudre par élévation de la T., mais le mélange ne donnera plus lieu à la formation de deux couches liquides. L'ensemble du diagramme sera donc divisé en trois portions : à l'intérieur de la courbe de saturation phénol + eau se trouve le domaine des solutions qui donnent lieu à la formation de couches dans tous les cas; au dehors de la courbe des solutions saturées en sel n'existent que des mélanges ternaires homogènes, dont on définit généralement les propriétés par les courbes de solubilité du sel dans le mélange des dissolvants; ce domaine correspond à celui de la solidification rétrograde; enfin, entre les deux courbes précédentes s'étend la région des solutions susceptibles de donner deux couches sous l'action d'une plus ou moins grande quantité de sel dissous.

b) *Dissolution rétrograde* (Centnerszwer). — L'étude particulière de chacune des courbes de saturation : phénol + solution saline, montre

Digitized by Google

également que la T. cr., caractérisée par l'identité de propriétés et de composition des deux couches en présence, n'est pas la T. la plus élevée où l'Aussalzung soit encore possible; il existe encore toute une région (*région de la dissolution rétrograde*) de T. supérieures où celle-ci se produit pour ne se terminer qu'en un point beaucoup plus éloigné, la T. de saturation maxima, l'équivalente de la T. maxima parallèle,

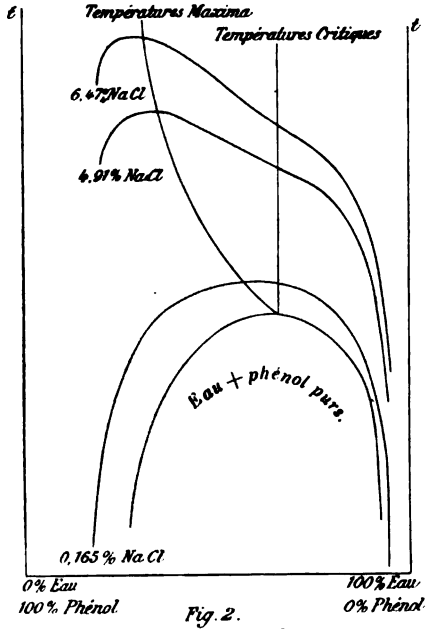


Fig. 2.
(d'après Schreinemakers)

signalée en ce qui concerne les points cr. de vaporisation des solutions. Toutes les autres caractéristiques de la dissolution rétrograde peuvent également se retrouver ici.

c) *Influence d'un solide dissous sur la température critique de dissolution* (Timmermans). — Enfin les lois mêmes de variation de la T. cr. de D. sous l'influence d'un corps dissous sont encore semblables à celles de Centnerszwer : si le troisième composant n'est notablement soluble que dans l'un des dissolvants, la T. cr. sera élevée à peu près proportionnellement à la concentration; si ce troisième corps se dissout au contraire facilement dans les deux liquides, la T. cr. sera abaissée par son introduction (Timmermans).

Les valeurs des élévations moléculaires de la T. cr. de D. sont

Digitized by Google

du même ordre de grandeur que celles trouvées pour les phénomènes cr. de vaporisation correspondants et par conséquent toujours très élevées; l'équation de Van 't Hoff (§ 4) se vérifie également, bien qu'assez approximativement.

Mélange liquide étudié.	3e composant dissous dans :	Élévation moléculaire.	Constante de Van't Hoff.
Eau + phénol	1/2 KCl (dissocié), dans l'eau.	113°7	0.0430
Id.	Benzile, dans le phénol.	749.3	0.0298
— + nitrile succinique .	Mannite, dans l'eau.	75.8	0.0327
— + Acide butyrique normal.	Azobenzol, dans l'acide.	1047.0	0.0539
— + Triéthylamine. . .	Sucre de raisin, dans l'eau.	31.8	0.0215
Id.	Naphtaline, dans l'amine.	88.3	0.0390
Nitrobenzol + hexane . .	Résorcine, dans le nitrobenzol.	220.8	0.0125

8. **Opalescence critique.** — On sait que, contrairement à ce qui se passe pour les solutions des solides et des gaz, il est resté impossible jusqu'aujourd'hui de réaliser des solutions sursaturées d'un liquide dans un autre liquide; car dès que la saturation est atteinte, le mélange se sépare en deux couches (voir les expériences de Fichtbauer, *Z. Ph. Ch.* **48**, 549); on a émis la supposition que cette allure spéciale des liquides serait due à l'existence, au sein de tous les mélanges étudiés, de poussières en suspension qui serviraient alors de germes pour la formation des gouttelettes liquides de la seconde phase; mais aucune tentative sérieuse n'a encore été faite pour vérifier le bien fondé de cette hypothèse.

Les phénomènes se présentent, au contraire, tout à fait différemment si l'on examine les mélanges liquides dans la zone cr.; on remarque alors qu'au delà de la T. cr. et dans des limites de T. fort variables suivant les corps étudiés, la liqueur tient indéfiniment en suspension des gouttelettes ultramicroscopiques qui ont pour effet de réfléchir irrégulièrement dans tous les sens de la lumière polarisée en donnant lieu à un trouble optique spécial, nommé *opalescence critique*. Rothmund a le premier attiré l'attention des chercheurs sur ce phénomène et en a donné une description classique : une solution de concentration cr. et étudiée à T. suffisamment élevée est tout à fait limpide; en se rapprochant de la T. cr., apparaît peu à peu une opalescence, bleuâtre

Digitized by Google

par réflexion, brune par transmission, qui augmente progressivement d'intensité; enfin, il se forme des nuages blancs qui envahissent bientôt toute la solution et celle-ci se partage alors brusquement en deux couches de volume égal. Dans la suite, cette opalescence a fait l'objet de recherches étendues de Friedländer et de Konovalow; il en résulte que par bon nombre de côtés, les propriétés du trouble cr. rappellent celles d'une solution colloïdale : toutes deux réfléchissent de la lumière polarisée (Konovalow), migrent sous l'action de courants électriques à voltage élevé (Henry) et n'ont qu'une très faible influence sur la tension de vapeur du dissolvant (Konovalow). D'après Perrin, le trouble cr. ne pourrait prendre naissance que dans les mélanges de liquides dont l'un au moins est polymérisé; mais cette prévision ne cadre pas avec l'expérience, puisque le trouble cr. est fort intense dans le couple hexane + nitrobenzol (où les deux composants sont non associés), tandis que pour les mélanges eau + alcool butylique, il est au contraire fort indistinct, alors que les deux composants sont pourtant notablement polymérisés.

Dans la suite, le trouble cr. a été retrouvé, avec tous ses caractères, au point cr. de vaporisation des liquides (Altschul, Young et Usher), et Timmermans l'a étudié, en ce qui concerne la T. cr. de D. des mélanges où deux liquides sont en présence d'un troisième composant. Dans ce dernier cas, la règle est que le trouble cr. suive le point cr. dans tous ses déplacements et ne se rencontre jamais que là, pouvant servir de la sorte de véritable indicateur pour la proximité du point cr.; c'est ainsi que le trouble cr. du couple eau-phénol (T. cr. = 65°) suit le point cr. jusqu'au-dessous de 0°, quand la T. cr. de ce couple est abaissée jusque-là par l'action d'une quantité suffisante d'acide succinique; d'autre part, on rencontre toujours le trouble cr. au point cr. et jamais à la T. maximum de saturation; enfin, il est remarquable que, sous l'influence de beaucoup de sels en quantités relativement faibles, le trouble cr. disparaît ou est fortement affaibli, tandis que les non-électrolytes n'exercent généralement pas cette action, ce qui, encore une fois, semble rappeler la précipitation des colloïdes par des traces d'électrolytes.

9. *a*) **Mélanges à température critique inférieure.** — A côté des mélanges à T. cr. supérieure que nous avons étudiés jusque maintenant, il en existe d'autres qui possèdent une T. cr. inférieure, tels notamment les couples triéthylamine + eau (Guthrie) et acide carbonique + o-nitrophénol (Büchner). C'est un fait remarquable que toutes les régularités et toutes les lois que nous avons indiquées précédemment trouvent ici également leur application; nous avons, en effet, les mêmes régularités en ce qui

Digitized by Google

concerne la T. cr. de D. d'homologues, la même opalescence critique, un abaissement de la T. cr. (élargissement de la courbe de saturation) par la dissolution d'un troisième composant soluble seulement dans l'un des liquides du couple, la vérification approximative (table finale du § 7) de l'équation de Van 't Hoff, l'existence de la dissolution et de la solidification rétrogrades, etc. Une seule règle ne trouve plus ici sa confirmation, c'est celle du diamètre rectiligne : pour les couples à T. cr. inférieure, le lieu géométrique des densités moyennes $\frac{\text{liquide saturé} + \text{vapeur saturée}}{2}$ est non une droite ou à peu près, mais une courbe.

b) **Liquides peu solubles entre eux.** — La connaissance simultanée de couples liquides à T. cr. supérieure et à T. cr. inférieure conduit Rothmund à admettre que, en principe, dans tous les cas, la courbe de saturation est une courbe fermée complètement, mais que la plupart du temps une partie de cette courbe est irréalisable, soit que l'un des composants cristallise (alcool butylique secondaire + eau) (Timmermans), soit que l'une des couches atteigne sa T. cr. de V. avant que la T. cr. de D. ait rendu le tout homogène (éther + eau) (Kuenen). On a découvert, en effet, depuis lors, un cas où cette courbe complète est réalisée : c'est le mélange nicotine + eau (Hudson) qui, homogène à la T. ordinaire et au-dessus de 200°, se sépare en deux couches aux T. intermédiaires. Il est d'ailleurs certain que si jusqu'aujourd'hui on ne peut fournir en faveur de cette hypothèse qu'un argument d'analogie, on ne peut non plus lui opposer aucun fait contradictoire.

On peut s'efforcer également d'étendre cette théorie de la courbe de saturation complète à l'interprétation des mélanges de liquides peu solubles entre eux, pour lesquels les deux T. cr. seraient simplement très éloignées. Pour vérifier le bien fondé de ces diverses hypothèses, Timmermans a eu recours à l'intervention dans le mélange d'un troisième composant; si dans tous les cas précédents, certains points cr. de D. sont simplement trop éloignés pour être réalisables, on doit pouvoir les ramener à des T. abordables, par l'introduction dans la solution d'un troisième corps, soluble à la fois dans les deux liquides. C'est aussi ce qui lui a réussi dans un grand nombre de cas : le couple alcool butylique secondaire + eau est rendu homogène par l'introduction de 10 °/₀ d'hydroquinone; il en est de même pour l'éther et l'eau, en présence de CdJ^2; de nitrobenzène + eau, avec de l'hydroquinone, etc. Quand la T. cr. est ainsi ramenée sous le point d'ébullition ou au-dessus du point de congélation, le phénomène offre tous les caractères d'un vrai point cr.; c'est ainsi que le trouble cr. se manifeste très nettement:

Digitized by Google

par exemple dans les mélanges benzaldéhyde + eau + CdJ^2. Il paraît tout naturel d'admettre, avec Rothmund, l'existence pour tous les couples de liquides d'une courbe de saturation complète; dans ce cas, les phénomènes de la diminution relative de solubilité de deux liquides sous l'influence d'un solide soluble seulement dans l'un d'eux (Nernst et Tolloczko), et ceux du coefficient de partage d'un solide entre deux dissolvants peu solubles entre eux (Berthelot, Nernst), ne seraient plus que des applications particulières en un point donné des courbes de saturation, des lois générales que j'ai indiquées plus haut sur l'influence d'un troisième corps sur la T. cr. de D. et sur toute la courbe de saturation des mélanges liquides.

10. **L'analogie des phénomènes cr. de V. et de D. interprétée comme un phénomène de continuité entre l'état gazeux et l'état liquide** (fig. 3). — D'après Kuenen et sans doute bien d'autres chimistes, le parallélisme des phé-

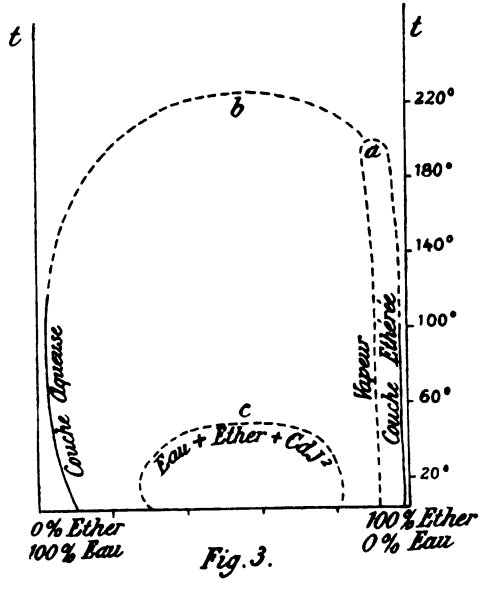


Fig. 3.

nomènes cr. de dissolution et de ceux de vaporisation ne serait qu'un fait accidentel; pour d'autres, au contraire, ce parallélisme est si complet qu'il paraît dû à une analogie de constitution intime, et c'est ce que l'examen détaillé de l'expérience suivante fera mieux ressortir.

Soit un système comprenant 40 °/₀ eau et 60 °/₀ éther; à la T. ordinaire, le mélange possédera deux couches liquides (une éthérée et une

Digitized by Google

aqueuse) en équilibre mutuel et une couche de vapeur également riche en éther; en élevant la T., la solubilité mutuelle des deux liquides augmentera; néanmoins à 200°, la couche éthérée atteindra sa T. cr. de vaporisation (*a*); puis un nouvel équilibre se produira entre la couche liquide subsistante riche en eau et la vapeur surtout riche en éther; en continuant alors à élever la T., on finira par atteindre en *b* le point cr. de vaporisation de la couche aqueuse, et le mélange sera dès lors homogène.

Si nous reprenons le même mélange et que nous y ajoutions une faible quantité de CdJ^2, les courbes d'équilibre entre diverses phases ne subiront qu'une légère transformation; mais si la quantité de CdJ^2 est au contraire suffisamment forte, les deux couches liquides atteindront leur T. cr. de D. (*c*), et ensuite seulement la solution homogène aura sa T. cr. de V. En résumé, toutes les autres conditions de l'expérience restant les mêmes, il suffit de faire varier la quantité de CdJ^2, pour que l'on obtienne soit une T. cr. de V. entre la couche liquide aqueuse et la vapeur éthérée, soit une T. cr. de D. entre cette même couche aqueuse et la seconde liqueur, riche en éther. Il est donc possible de passer par degrés insensibles d'un point cr. de V. à une T. cr. de D.; j'en conclus que ces deux ordres de phénomènes ne sont pas différents, mais seulement des modalités d'une même propriété; cela est dû à ce fait que la couche éthérée peut passer directement de l'état liquide à l'état gazeux, sans que jamais la continuité de ses propriétés soit interrompue, pourvu que nous opérions sous une pression un peu supérieure à la pression cr. de V. de l'éther; ce n'est donc là qu'une nouvelle application de la vieille conception d'Andrews, sur la continuité de l'état liquide et de l'état gazeux.

11. Liquides miscibles en toutes proportions (fig. 5). - Jusque maintenant, nous n'avons étudié que les couples liquides donnant lieu à la formation de couches liquides; mais le cas le plus fréquent, que nous allons examiner, est celui où les liquides en présence sont miscibles en toutes proportions.

Examinons au point de vue de la solubilité mutuelle la série des alcools en présence d'eau. Les alcools amyliques (courbe *a*) sont peu solubles dans l'eau et l'on ne peut atteindre ni leur T. cr. de D. supérieure, ni l'inférieure. L'alcool butylique secondaire (courbe *b*) a déjà une T. cr. supérieure vers 110°, et le tracé de la courbe montre que le point cr. inférieur ne peut se trouver bien loin en dessous du point de congélation de la couche aqueuse (-25°). Enfin, l'alcool propylique et les homologues inférieurs sont miscibles à l'eau.

Digitized by Google

Appliquons à cette série la règle de Pawlewski : entre les T. cr. de dissolution d'une série d'homologues, dans un second liquide commun, il existe une différence constante; entre les points cr. de D. dans l'eau de l'alcool butylique et de l'alcool amylique, la différence est d'au moins 100°; donc la T. cr. supérieure du couple eau + alcool propylique devrait se trouver vers 20°; le même raisonnement appliqué au point

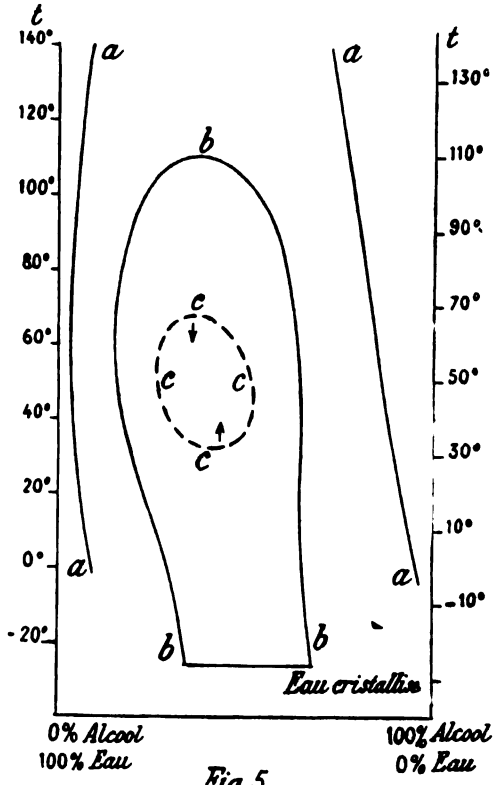


Fig. 5.

cr. inférieur donne environ 70° comme T. cr. inférieure du couple eau + alcool propylique (courbe *c*).

Nous avons donc ici le cas où la T. cr. supérieure se trouve plus bas que la T. cr. inférieure et où, par conséquent, les deux portions de la courbe de saturation s'enjambent; dès lors, il devient impossible que le mélange donne lieu à la formation de couches, puisque les points cr. n'ont plus d'existence réelle, ne subsistent pour ainsi dire qu'en puissance, comme fictions mathématiques. Des cas

Digitized by Google

semblables se retrouvent dans la série des nitriles, composés nitrés, acides gras, amines, etc.

Si l'on se demande comment il est possible que la courbe de saturation devienne ainsi *négative* et quel sens il faut attacher à ce phénomène, les théories de Van der Waals nous fournissent une interprétation des faits. Les expériences de Kowalki, Klobbie et Van der Lee ont montré que la pression a une influence, très faible il est vrai, mais mesurable, sur la T. cr. de dissolution des mélanges. Van der Waals, dans le développement de sa théorie, a montré que sous une pression suffisante tous les liquides seraient miscibles entre eux; il suffit donc d'admettre que pour les couples liquides miscibles, la pression limite au delà de laquelle le mélange devient homogène est inférieure à la pression atmosphérique, et qu'en abaissant suffisamment la pression sous laquelle on opère, il serait possible de provoquer de nouveau la formation de couches dans le mélange.

12. Conséquences de la théorie de la courbe de saturation négative (fig. 4). — Si la théorie que j'expose ici est exacte, il doit être possible de faire reparaître la courbe de saturation avec tous ses caractères en introduisant, au sein du mélange, un troisième composant convenablement choisi : c'est ce que nous observons dans le phénomène bien connu de l'*Aussalzung* ou *précipitation physique*. En effet, si à un mélange d'alcool propylique normal et d'eau, dont la courbe de saturation est négative (*a*, *b*), nous ajoutons un sel, BrK par exemple, soluble seulement dans l'eau, son introduction aura pour effet d'élargir la courbe de saturation, d'abaisser la T. cr. inférieure (*a*) et d'élever la T. cr. supérieure (*b*); il arrivera donc un moment où *a*, *b* se croiseront de nouveau, mais en sens contraire, et nous aurons une petite courbe de saturation limitant le domaine d'inhomogénéité; en continuant à ajouter du sel, la courbe s'agrandira de plus en plus, jusqu'à ce que l'on ait atteint la saturation en sel; nous aurons là une courbe limite (*e*, *e*) qui séparera le diagramme en deux portions : à l'intérieur de la courbe, le domaine des solutions susceptibles de donner lieu à la formation de couches liquides; à l'extérieur, celui des solutions homogènes où l'on ne pourra étudier que la solubilité du sel dans le mélange de ces dissolvants, en un mot le domaine de la solidification rétrograde (§ 7).

En continuant notre comparaison, nous voyons d'abord que les composés très solubles dans l'un des liquides, pas du tout solubles dans l'autre, peuvent seuls produire l'Aussalzung, que ce soient, d'ailleurs, des sels ou non (la naphtaline, la benzophénone provoquent l'Aussalzung de l'alcool, par exemple; KJ pas, parce qu'il est soluble aussi dans

Digitized by Google

l'alcool); que l'affinité mutuelle des alcools éthylique et méthylique pour l'eau, étant encore plus forte que celle de l'alcool propylique (puisque suivant la règle de Pawlewski, les T. cr. seront encore plus éloignées) pour ce liquide, le nombre de composés susceptibles de provoquer leur Aussalzung doit diminuer (le mélange alcool méthylique + eau n'est guère séparé en couches que par K^2CO^3; Na^2CO^3 n'agit qu'à partir de l'alcool éthylique; KCl à partir de l'alcool propylique, etc.) et que la concentration d'un corps donné nécessaire pour

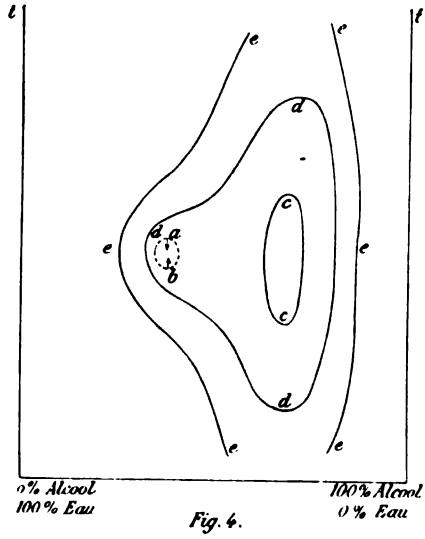


Fig. 4.

provoquer l'Aussalzung doit augmenter au contraire. Toutes ces prévisions sont d'accord avec l'expérience.

En second lieu, nous retrouvons ici également le phénomène de la dissolution rétrograde; dans les mélanges très riches en alcool propylique, l'Aussalzung sera provoquée par une concentration en KBr plus faible que dans la zone cr. (courbe *c*), et le phénomène présentera tous les caractères d'une dissolution rétrograde : à la T. ordinaire, une solution aqueuse à 30 °/₀ KBr ajoutée progressivement à de l'alcool propylique normal donnera lieu à la formation de couches quand l'alcool sera encore en grand excès; l'une de ces couches, celle riche en alcool, d'abord très faible, grandira peu à peu, passera par un maximum, puis se dissoudra de nouveau dans l'autre, sans avoir jamais occupé plus qu'une faible portion du volume total; au contraire, une solution de KBr à 50 °/₀ fournira dans les mêmes conditions tous les

Digitized by Google

caractères de la dissolution normale, l'une des couches, d'abord très peu volumineuse, grandissant progressivement aux dépens de l'autre, jusqu'à la dissoudre intégralement.

Enfin, un troisième point où la théorie permet de devancer l'expérience et est confirmée par elle, concerne l'opalescence critique : on la retrouve au delà du point cr. dès que celui-ci réapparaît sous l'action d'un troisième composant; elle ne s'étend que dans la région voisine du point cr., et les phénomènes s'y présentent avec tous les caractères d'un point cr. ordinaire. Enfin, comme le trouble cr. s'étend souvent à plusieurs degrés au delà du point cr., il est possible de préparer des mélanges où la concentration en sel est suffisante pour être sur le point de produire l'Aussalzung dans la région cr. ; dans ce cas, bien qu'aucune formation de couches ne se produise, on peut, dans un certain intervalle de T., observer la formation d'un trouble cr. caractéristique; exemple : le trouble cr. est fort beau à 50°, sans aucune formation de couches, pour les mélanges 70 °/. eau + 30 °/. pyridine + K^2CO^3 en quantité suffisante.

13. **Influence de la constitution des mélanges liquides sur leurs propriétés.** — La constitution intime des mélanges de liquides, outre qu'elle explique le phénomène de l'Aussalzung, donne également la clef d'une série d'autres particularités des propriétés de ces mélanges. D'abord en ce qui concerne la tension de vapeur des mélanges, c'est un fait remarquable sur lequel Konovalow a attiré l'attention que, aux environs du point cr. de D. et même encore assez loin au delà de cette T., la tension de vapeur totale du mélange, étudiée à T. constante, varie peu dans un assez grand intervalle de composition et que, par conséquent, toute courbe ébullioscopique ou cryoscopique qui passe dans les environs d'un point cr. de D. y possède une portion horizontale plus ou moins développée; au contraire, quand on s'éloigne de la T. cr., cette portion horizontale se rétrécit et finit même par disparaître, mais il subsiste encore longtemps un point d'inflexion plus ou moins net dans la courbe isotherme des tensions de vapeur.

Or si, pour les liquides miscibles, on admet l'existence d'une courbe de saturation négative pas trop éloignée, sa présence doit se traduire aussi par des maxima ou minima de tension de vapeur, et c'est ce que nous observons (alcool propylique + eau); inversement, l'existence de ces points remarquables nous permet de nous faire une idée de la constitution intime des mélanges, et c'est ce que j'ai appliqué dans le tableau qui termine cet article.

Pour compléter notre interprétation des rapports de la constitution

Digitized by Google

des mélanges liquides avec leur tension de vapeur, je dois encore attirer l'attention sur un type spécial de mélanges : c'est celui où les deux composants sont susceptibles de former entre eux des composés d'addition ; si le composé d'addition ne se dissocie pas en fondant, son point de fusion se trouvera au point de croisement des deux courbes cryoscopiques fournies par les solutions du composant A et du composant B dans le dissolvant AB, et de même le point d'ébullition de ce composé sera un minimum (MgJ^2 + éther, Mentschutkin); si le composé d'addition se dissocie, au contraire, en fondant, le maximum de point de congélation et le minimum d'ébullition seront beaucoup moins nets (SO^3 + H^2O, théorie de Lorentz). Remarquons, en outre, que le composé d'addition peut être miscible en toutes proportions avec chacun de ses composants (chloral + eau) ou non (pyridine + iodure de méthyle, Aten). Ce dernier cas paraît susceptible de fournir l'explication d'anomalies observées dans l'étude de la T. cr. de V. de solutions de quelques sels peu fusibles dans des solvants organiques : sous les fortes pressions que nécessite l'étude des points cr., il se présente quelquefois brusquement à haute T. dans ces solutions la formation de deux couches liquides; cela s'explique en admettant que le sel forme avec son dissolvant un composé d'addition, fondu à cette T. et qui serait peu soluble dans le dissolvant pur ($CaCl^2$ + alcool, Hogarth).

En résumé, on peut déduire quelques règles fort nettes de cet exposé :

a) Si la tension de vapeur à T. variable d'un mélange reste constante dans un grand intervalle de concentration, on se trouve à proximité d'un point cr.; exemple : eau + acide salicylique (Alexejeff); CO^2 + O-nitrophénol (Büchner); S + $C^2H^4Br^2$ (Étard, etc.).

b) Si la tension de vapeur passe par un maximum, c'est l'indice de l'existence d'une courbe de saturation négative peu éloignée : alcool propylique + eau (Konovalow).

c) Si la tension de vapeur passe par un minimum, c'est l'indice de l'existence au sein du mélange d'un composé d'addition : acide formique + eau (Konovalow).

d) Si la tension de vapeur varie à peu près en raison directe de la composition du mélange, la courbe de saturation est très éloignée et le mélange tout à fait homogène ne donne plus lieu à l'Aussalzung : chlor- + brombenzène (Zawidzki).

14. **Conclusions générales.** — On voit combien est riche et variée la moisson scientifique que l'on a faite depuis dix ans dans un domaine qui avait pu paraître un moment épuisé. Mais celui qui voudrait géné-

Digitized by Google

raliser et approfondir ce sujet devrait encore étudier deux chapitres que je ne puis développer ici : d'abord les théories thermodynamiques et cinétiques de Van der Waals, qui embrassent à la fois tous les phénomènes se rapportant aux équilibres des fluides dans leurs aspects divers et les examinent à la lumière de points de vue d'une grande généralité ; puis il faudrait également se rendre compte de la place qu'occupent les théories que j'ai développées dans l'ensemble des principes supérieurs de la loi des phases, énoncée par Gibbs (1876).

Nous devons à ce dernier auteur une définition particulièrement intéressante et générale des phénomènes critiques ; en effet, pour Gibbs, dont les idées ont été adoptées par Ostwald et par Duhem, *dans un système de deux phases, on atteindrait un point critique chaque fois que, la composition et les propriétés de toutes deux devenant identiques, le système passe à l'homogénéité complète*. Nous avons déjà fait usage à plusieurs reprises de cette définition dans les pages précédentes, notamment quand il s'est agi de distinguer une T. cr. d'une T. maximum de saturation ; de plus, par sa généralité, elle englobe non seulement les points cr. de V. et de D., mais une série d'autres phénomènes très intéressants, bien qu'encore peu étudiés malheureusement.

C'est ainsi que Van 't Hoff (1894), se basant sur la ressemblance des phénomènes de dissociation avec ceux de vaporisation, a signalé l'existence de *T. cr. de dissociation*, où un liquide et ses produits de dissociation gazeux deviennent identiques ; exemple : $BrPH^4$ et $ClPH^4$ fondus en tubes scellés (E. Briner, 1906). L'analogie des cristaux mixtes avec les solutions liquides a conduit, pour les mélanges isomorphes où il y a une lacune dans la série des mélanges réalisables, à supposer l'existence probable d'une T. cr. à partir de laquelle *la série isomorphe ne présenterait plus de solution de continuité* (Schreinemakers, 1904). Enfin, Duhem a émis l'hypothèse d'un point cr. entre les formes cristallines polymorphes d'une même substance (1902). Ostwald avait encore prévu l'existence d'un point cr. : cristaux-liquides ; mais les expériences de Tammann sur l'état des solides sous haute pression ne semblent pas être favorables à cette hypothèse.

Si certaines de ces comparaisons peuvent paraître encore quelque peu hasardées, j'espère avoir démontré qu'entre les phénomènes cr. de V. et D. du moins, le parallélisme est vraiment complet et que l'on peut, sans témérité, ranger sous une même rubrique tous ces phénomènes qui ont pu paraître très différents à première vue.

15. **Applications scientifiques et techniques.** — Le développement des connaissances purement théoriques, dans ce domaine comme dans beau-

Digitized by Google

coup d'autres, a ouvert la voie et a souvent été la condition *sine qua non* d'un grand nombre d'applications techniques.

C'est ainsi que la liquéfaction des gaz soi-disant « permanents » est entrée maintenant dans les procédés de la grande industrie et que l'air liquide, notamment, devient d'une utilisation de plus en plus courante; le nouveau procédé de Claude pour la préparation de l'oxygène pur par distillation fractionnée de l'air liquide est aussi une conséquence directe de nos progrès récents sur la connaissance de la liquéfaction des mélanges de gaz.

De leur côté, les phénomènes cr. de D. font depuis longtemps l'objet de nombreuses applications, notamment en ce qui concerne le processus de l'Aussalzung (brevet de Bodländer et Traube pour la séparation des alcools aqueux et des huiles de fusel au moyen de $(NH^4)^2SO^4$); le procédé inverse, miscibilité de liquides peu solubles entre eux sous l'action d'un solide, est, au contraire, encore fort peu usité; je n'en connais qu'une application : l'adjonction de savon au phénol augmente beaucoup son action désinfectante en le rendant miscible à l'eau à la T. ordinaire (brevet Dammann pour la préparation du lysol).

Enfin, le procédé Crismer pour la vérification de la pureté des produits au moyen de leur T. cr. de D. est trop connu des membres de la Société pour qu'il soit nécessaire de beaucoup y insister ici. La connaissance exacte des lois suivant lesquelles les impuretés influent sur la T. cr. de D. élèvera encore la valeur de la méthode, je l'espère, en montrant son degré de précision dans les divers cas qui peuvent se présenter. Un des reproches que l'on fait le plus souvent à la méthode est qu'elle ne s'applique qu'à un nombre fort restreint de couples liquides; l'inspection du tableau final des points cr. de D. connus actuellement contribuera, je pense, à écarter cette erreur d'appréciation.

Bibliographie. — Pour faciliter les recherches des chimistes qui désireraient faire une étude plus approfondie des problèmes signalés ci-dessus, je joins à cet article une liste de travaux devenus classiques et d'articles choisis, donnant pour les divers points étudiés un tableau aussi complet que possible de l'état actuel de la question.

W. Gibbs, On the equilibrium of homogeneous substances. (*Transactions of the Academie of Connecticut*, 3, 187, 1876.) Traduction française de Le Châtelier.

W. Ostwald, Lehrbuch der allgemeine Chemie. 2e édit., tomes I et III, 1891-1904.

Duhem, Thermodynamique et chimie, 1902.

Digitized by Google

H. W. Bakhuis Roozeboom, Die heterogenen Gleichgewichte. Fascicules 1 et 2, 1901-1904.

Van der Waals, Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes, 2e édit., 1899.

Landolt et Börnstein, Physico-chemische Tabellen. 3e édit., 1905. (Chapitres de Rothmund et de Rothe.)

E. Mathias, Le point critique des corps purs, 1904.

M. W. Travers, Experimentelle Untersuchung von Gasen (1905).

Ph. A. Guye, Dictionnaire de chimie de Wurz, 2e supplément. 2e volume, p. 1443, 1904. (Article : Critique [Point]).

Ch. Andrews, On the continuity of the gaseous and liquid states of matter. *Ph. Trans.*, **159**, 575, 1869; et *Ann. Ch. et Ph.* [4], **21**, 200, 1870; reproduit dans les *Klassiker* d'Ostwald, n° 132.

E. Heilborn, *Zeitschr. für physik. Ch.*, **7**, 601, 1890. (Contient une table des constantes critiques.)

Sydney Young, Sur la tension de vapeur d'un liquide pur à température constante. (*Journal de chimie physique*, **4**, 425, 1906.)

Caubet, Liquéfaction des mélanges gazeux. Paris, 1901. (Reproduit dans *Zeitschr. für physik. Ch.*, **40**, 257, 1902.)

J. P. Kuenen, Theorie der Verdampfung und Verflüssigung von Gasgemische, 1906. (*Handbuch für angewandte Physico-Chemie.*)

Centnerszwer, Der kritische Punkt von Lösungen. (*Zeitschr. für physik. Ch.*, **46**, 427, 1903.)

W. Alexejeff, *Wied. Ann.*, **28**, 305, 1886.

Rothmund, Ueber den kritischen Lösungspunkt. (*Zeitschr. für physik. Ch.*, **26**, 433, 1898.)

— Ueber Löslichkeit, 1907. (*Handbuch für angewandte Physico-Chemie.*)

L. Crismer, Températures critiques de dissolution. (Comptes rendus du Congrès de chimie de Liége en 1905.)

J. Timmermans, Der kritische Lösungspunkt von ternären Gemengen. (*Zeitschr. für physik. Ch.*, **57**, 1907.)

Constitution des principaux mélanges de deux liquides étudiés jusqu'aujourd'hui.

Je donne ci-après une table de la constitution et des propriétés des principaux mélanges de deux liquides étudiés jusqu'aujourd'hui. La table indique :

1° Le couple liquide étudié ;

Digitized by Google

2° Sa constitution ; je fais usage des abréviations suivantes :

M = liquides miscibles en toutes proportions; si une température est indiquée, c'est la température où commence à se produire l'*Aussalzung*.

T. cr. Sup. ou Inf. = liquides à température critique de dissolution supérieure ou inférieure; les températures indiquées sont les températures critiques observées.

I = liquides mutuellement peu solubles.

3° La forme de ses courbes de tension de vapeur.

N = normale, la tension de vapeur des mélanges se trouve entre celle des composants purs.

Max. ou Min. = la tension de vapeur de certains mélanges est maximum ou minimum.

H = la tension de vapeur reste constante pour un grand intervalle de concentrations, montrant ainsi la proximité d'un point critique.

I = il y a encore deux couches liquides au point d'ébullition.

Les données sont surtout empruntées aux travaux suivants :

ZAWIDZKI, *Zeitschr. für physik. Ch.*, **35**, 130, 1899. (Tensions de vapeur.)
S. YOUNG, *Fractional Distillation*, p. 67, 1903. (Points d'ébullition.)
M. CENTNERSZWER et M. ZOPPI, *Zeitschr. für physik. Ch.*, **54**, 690, 1906. (Points critiques des mélanges.)

Si aucun auteur n'est cité entre parenthèses, c'est que l'observation est courante et empruntée à Beilstein.

Quand, dans une série d'homologues, mélangés à un même second composant, on aboutit à un terme M ou I, tous les termes suivants sont du même type.

Digitized by Google

COUPLE ÉTUDIÉ.	CONSTITUTION.	TENSION DE VAPEUR.
Eau + alcool méthylique . . .	M.	N. (Konovalow.)
Eau + alcools éthylique, propylique et isopropylique.	M. (Le centre de la courbe de saturation négative se trouve vers 50°.) (Timmermans.)	Max. (Konovalow et Young.)
Eau + alcool butylique normal. .	T. cr. Sup (?).	Max. (Konovalow.)
Eau + alcool butylique secondaire.	T. cr. Sup. = 113°6. (Timmermans, Alexejeff.)	Idem.
Eau + alcool butylique tertiaire .	M. (Le centre de la courbe de saturation négative se trouve vers 100°.) (Timmermans.)	Max. (Young.)
Eau + alcool isobutylique . . .	T. cr. Sup. = 130°. (Alexejeff.)	Idem.
Eau + alcool amylique	I.	I.
Eau + alcool allylique	M.	Max. (Konovalow.)
Eau + glycols (j. terme en C^6!). .	M.	N.
Eau + glycérine	M.	N. (Gerlach.)
Eau + éthers inférieurs	I. (?).	I.
Eau + éther diéthylique. . . .	I. (Klobbie)	I.
Eau + méthylal	I. (Timmermans.)	I.
Eau + formaldéhyde	M. (?).	—
Eau + acétaldéhyde	M.	—
Eau + propaldéhyde.	I. (?).	I.
Eau + acétone.	M. (Le centre de la courbe de saturation négative se trouve vers 100°) (Timmermans.)	N. (Carveth.)
Eau + méthyléthylcétone . . .	T. cr. Sup. = 151°. (Rothmund.)	Max.
Eau + diéthylcétone	I. (Rothmund.)	I.
Eau + acétylacétone	T. cr. Sup. = 87°2. (Rothmund.)	Max.

Digitized by Google

COUPLE ÉTUDIÉ.	CONSTITUTION.	TENSION DE VAPEUR.
Eau + acide formique	M. (Le centre de la courbe de saturation négative se trouve très bas sous 0°.) (Timmermans)	Min. (Konovalow.)
Eau + acides acétique et propionique	M.	H.
Eau + acide butyrique normal . .	T. cr. Sup. = — 2°3. (Timmermans.)	Max.
Eau + acide isobutyrique . . .	T. cr. Sup. = + 24°3. (Rothmund.)	—
Eau + acides valérianiques . . .	I.	I.
Eau + éthers composés . . .	I.	I.
Eau + acide carbonique	I. (Kuenen.)	I.
Eau + triméthylamine	M. (?)	—
Eau + triéthylamine	T. cr. Inf. = 19°. (Rothmund.)	I.
Eau + diéthylamine	T. cr. Inf. = 143°2. (Lattey.)	—
Eau + monamines (j. terme en C^5).	M. (Henry.)	—
Eau + acide cyanhydrique . . .	Idem.	—
Eau + acétonitrile.	M. (Le centre de la courbe de saturation négative se trouve vers 10°.) (Timmermans.)	—
Eau + propionitrile	T. cr. Sup. = 113°2. (Rothmund.)	—
Eau + succinonitrile	T. cr. Sup. = 55°. (Schreinemakers.)	—
Eau + sulfure de carbone . . .	I. (Herz.)	I.
Eau + composés organiques phosphorés et sulfurés.	I.	I.
Eau + formamide et acétamide. .	M. (Timmermans.)	—
Eau + nitrométhane	T. cr. Sup. = 103°. (Timmermans.)	I.
Eau + composés organiques nitrés, isocyaniques, halogénés et hydrocarbures.	I.	

Digitized by Google

COUPLE ÉTUDIÉ.	CONSTITUTION.	TENSION DE VAPEUR.
Eau + phénol	T. cr. Sup. = 66°. (Alexejeff.)	N. (Van der Lee.)
Eau + aniline	T. cr Sup. = 164°5. (Alexejeff)	I.
Eau + nitrobenzol	I.	I.
Eau + alcool benzylique. . . .	I.	I.
Eau + benzaldéhyde	I.	I.
Eau + acide benzoïque	T. cr. Sup. = 115°5. (Alexejeff.)	H. (Rothmund.)
Eau + acétophénone	I.	I.
Eau + benzonitrile	I.	I.
Eau + acide salicylique	T. cr. Sup. = 90°5. (Alexejeff.)	H. (Alexejeff.)
Eau + acide m-nitrobenzoïque	T. cr Sup. = 107°5. (Alexejeff.)	I.
Eau + salicylaldéhyde	I	I.
Eau + p-nitrophénol	T. cr. Sup. = 90°5. (Timmermans.)	—
Eau + pyridine et picolines. . .	M. (Le centre de la courbe de saturation négative se trouve vers 50°.) (Timmermans.)	Max. (Zawidzki.)
Eau + αα'-lutidine	T. cr. Inf. = 40° environ. (Timmermans.)	—
Eau + collidine symétrique . .	T. cr. Inf. = 6°5. (Rothmund.)	—
Eau + quinoléine	I.	I.
Eau + pipéridine	M.	—
Eau + nicotine.	T. cr Sup. = 210°. T cr. Inf. = 61°. (Hudson.)	—
Eau + coniine	T. cr. Inf. = 5°. (Pribam.)	—
Eau + furfurol.	T. cr Sup. = 123°. (Rothmund)	—

Digitized by Google

COUPLE ÉTUDIÉ.	CONSTITUTION.	TENSION DE VAPEUR.
Eau + oxacides minéraux . . .	M.	Min. (Rocoë.)
Eau + hydracides.	I.	Min. (Rocoë.)
Eau + éthers minéraux	I.	I.
Eau + anhydride sulfureux . . .	I. (Roozeboom.)	I.
Eau + brome et chlore	I. (Alexejeff et Roozeboom.)	I.
Eau + chlorure stannique . . .	T. cr. Sup. (?) (Meyerhoffer.)	—
Eau + bromure d'arsenic . . .	T. cr. Inf. = 24°. (Roozeboom.)	—
Eau + sel de potassium de la trinitrooxyphénylméthylnitramine.	T. cr. Sup. = 50°. (Roozeboom.)	H. (Roozeboom.)

Solubilité des liquides dans l'ammoniaque liquéfiée. (Voir Brown, *Flüssige Ammoniak als Lösungsmittel.* Berlin, 1904.)

Éthane + alcool méthylique. . .	I. (Kuenen.)	I.
Éthane + alcools C^2 à C^4. . . .	Une courbe de saturation complète. (Kuenen.)	—
Éthane + alcools amyliques. . .	M. (Kuenen)	—
Pentane + alcool méthylique . .	T. cr. Sup. = 19°4. (Kuenen.)	—
Pentane + nitrobenzol	T. cr. Sup. = 22°. (Konovolow.)	Max. (Ryland.)
Hexane + alcool méthylique . .	T. cr. Sup. = 43°. (Rothmund)	Max. (Young.)
Hexane + alcool éthylique . . .	T. cr. Sup. = — 65°. (Kuenen.)	—
Hexane + acétone.	T. cr. Sup. = — 2°. (Timmermans.)	—
Hexane + acide formique . . .	T. cr. Sup. = sous 0°. (Rothmund.)	—

Digitized by Google

COUPLE ÉTUDIÉ.	CONSTITUTION.	TENSION DE VAPEUR.
Hexane + nitrobenzol	T. cr. Sup. = 19°2. (Timmermans.)	—
Hexane + aniline	T. cr. Sup. (?) (Timmermans.)	—
Heptane + alcool benzylique . .	T. cr. Sup. (?) (Findlay.)	—
Triméthyléthylène + aniline . .	T. cr. Sup. = 14°5. (Konovalow.)	—
Benzol + acide formique. . . .	T. cr. Sup. = sous 0°. (Rothmund.)	—
Benzol + résorcine	T. cr. Sup. = 110°. (Rothmund.)	H. (Rothmund.)
Xylol + acide phénylglycolique. .	T. cr. Sup. (?) (Lehmann.)	—
Naphtaline + acide succinique . .	T. cr. Sup. = 229°. (Crismer.)	—
Chrysène + éther	T. cr. Sup. (?) (Büchner.)	—
Pyridine + iodure de méthylpyridinium.	I. (Aten.)	—
Iodure de méthyle + iodure de méthylpyridinium.	T. cr. Inf. = 78°4. (Aten.)	H. (Aten.)
Chloroforme + acétone	M. (?).	Min. (Ryland.)
Bromure d'éthylène + acide formique	T. cr. Sup. (?) (Lehfeldt.)	—
Sulfure de carbone + alcool méthylique.	T. cr. Sup. = 40°. (Rothmund.)	—
Sulfure de carbone + alcool éthylique	T. cr. Sup. = — 14°4. (Guthrie.)	—
Éther + succinonitrile	I. (Schreinemakers.)	—
Alcool amylique + glycérine. . .	T. cr. Sup. = 90° environ. (Crismer.)	—
Alcool éthylique + nitroglycérine .	T. cr. Sup. (?) (Crismer.)	—
Alcool éthylique + succinonitrile .	Tr. cr. Sup. = 31°. (Schreinemakers.)	—

Digitized by Google

COUPLE ÉTUDIÉ.	CONSTITUTION.		TENSION DE VAPEUR.
Les corps à forte constante diélectrique, tels que : succinonitrile, alcool méthylique, urée, acide formique, formamide, glycérine, ammoniaque, sont insolubles dans : hexane, benzol, chloroforme, sulfure de carbone, acide carbonique, éther, triéthylamine, soufre, benzol, acide isobutyrique, alcool butylique tertiaire.			
Acide carbonique + alcools . . .	T. cr. Sup. (?)	(Büchner.)	—
Acide carbonique + alcool butylique normal.	Idem = 18°	(Büchner.)	—
Acide carbonique + uréthane, nitrobenzol, thymol, etc.	T. cr. Inf. (?)	(Büchner.)	—
Acide carbonique + o-nitrophénol.	Idem = 25°	(Büchner.)	H. (Büchner.)
Acide carbonique + m-chlornitrobenzol.	Idem = 7°5	(Büchner.)	Idem.
Acide carbonique + diphénylamine.	I.	(Büchner.)	—
Soufre + benzol	T. cr. Sup. = 162°5. (Étard.)		—
Soufre + toluol	T. cr. Sup. = 179°5	(Alexejeff.)	—
Soufre + chlorbenzol.	Idem = 116°	(Alexejeff.)	—
Soufre + aniline	Idem = 138°	(Alexejeff.)	—
Soufre + huile de moutarde. . .	Idem = 124°	(Alexejeff.)	—
Soufre + chlorure de benzyle . .	T. cr. Sup. = 134°2. (Boguski.)		—
Soufre + phosphore	I. (Helff.)		—
Éther + MgJ^2 (2 éther)	T. cr. Sup. = 38°5. (Mentschutkin.)		—
Éther + $MgBr^2$ (2 éther)	I. (Mentschutkin.)		—
SO^2 + KJ	T. cr. Inf. (?) (Walden.)		—
Alcool + $FeCl^3$.	T. cr. Inf. (?) (Hogarth.)		—
Alcool + $CdCl^2$.	T. cr. Inf. (?) (Hogarth.)		—

Digitized by Google

COUPLE ÉTUDIÉ.	CONSTITUTION.	TENSION DE VAPEUR.
Alcool + $Na^2S^2O^3$	T. cr. Inf. (?) (Parmentier.)	—
Mercure + brombenzène. . . .	I. Partiellement solubles l'un dans l'autre à très haute température. (Findlay.)	—
Plomb + zinc	T. cr. Sup. = 920°. (Spring.)	—
Bismuth + zinc	T. cr. Sup. = 825°. (Spring.)	—
Anhydride borique + oxyde de plomb	T. cr. Sup. = 630°. (Geurther.)	—

REVUE DES JOURNAUX

CHIMIE GÉNÉRALE ORGANIQUE.

HENRY, L. (Louvain). — **Sur les alcools secondaires de l'octane dichotomique** $(CH_3)_2 — CH — (CH_2)_4 — CH_3$. (*Comptes rendus*, Paris. 1906, 143, 102-104.)

Les alcools étudiés se rattachant à l'octane dichotomique $(CH_3)_2 = CH — \underset{\alpha}{CH_2} — \underset{\beta}{CH_2} — \underset{\gamma}{CH_2} — \underset{\delta}{CH_2} — CH_3$ résultent de l'action d'aldéhydes sur les composés magnésiens d'éthers bromhydriques. L'alcool α bout à 153-154°, l'alcool β à 160-161°, l'alcool γ à 165-166° et l'alcool δ à 171-172°. Au lieu de 5 à 6° comme dans la chaine normale en C_9, la différence entre les deux alcools extrêmes est d'environ 18°.

L'alcool α en C_8 s'isomère et se transforme en un alcool tertiaire $(CH_3)_2 — C(OH) — C_5H_{11}$, sous l'influence des éthers haloïdes; cet alcool tertiaire bout à 162° C., à une température moindre que l'alcool secondaire. Cette contradiction apparente disparait quand on compare les chaines carboniques au-dessous et au-dessus de C_7. Pour C_8, on trouve entre l'alcool secondaire et l'alcool tertiaire une différence de 10° en faveur de l'alcool tertiaire; pour C_7, il n'y a guère de différence; au-dessus de C_7, la différence reparait en changeant de signe. A. J. J. V.

Digitized by Google

HENRY, L. (Louvain). — **De quelques réactions synthétiques de la pinacoline.** (*Comptes rendus*, Paris, 1906, 143, 20-22.)

La pinacoline en sa qualité de kétone $(CH_3)_3 \equiv C - CO - CH_3$ réagit avec le bromure de magnésium méthyle pour donner le pentaméthyléthanol $(CH_3)_3 \equiv C - C(OH) = (CH_3)_2$. Avec l'acide cyanhydrique, on obtient le nitrile méthylpseudobutylglycolique $(CH_3)_3 \equiv C - C(OH)(CN)(CH_3)$, qui contient un carbure asymétrique. Ce nitrile résiste à l'acide chlorhydrique fumant; le chlorure d'acétyle donne à chaud l'acétate correspondant $(CH_3)_3 \equiv C - C(CN)(CH_3)(O - CO - CH_3)$. Ces réactions démontrent que la pinacoline a bien une nature acétonique.

A. J. J. V.

CHIMIE ANALYTIQUE.

BRUYLANTS (Louvain). — **Dosage des essences dans les liqueurs.** (*Bull. denrées aliment.*, 1906, 86-93.)

Le travail comporte deux parties, l'une concernant l'analyse des liqueurs ne contenant qu'une seule essence (anisette, kummel, menthe), l'autre l'analyse des liqueurs renfermant des mélanges d'essences. Quand la liqueur ne renferme qu'une essence, la méthode consiste à comparer le nombre de centimètres cubes d'une solution titrée de brome absorbé par une solution pétroléique de l'essence extraite de la liqueur, avec celui qu'exige une autre solution pétroléique type. Quand la liqueur renferme plusieurs essences, l'auteur pèse le résidu d'évaporation obtenu dans le vide sec, toute intervention de l'humidité pouvant altérer les chiffres de la pesée.

A. J. J. V.

GUERRY, E., et TOUSSAINT, E. (Liége). — **Recherches sur les causes d'erreur dans l'application de la méthode citro-mécanique au dosage de l'acide phosphorique dans les phosphates naturels et les scories de déphosphoration.** (*Bull. agriculture*, 1906, 22, 315-350.)

Article paru dans le *Bulletin de la Société chimique de Belgique*. A. J. J. V.

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE.

VANDEVELDE, A. J. J. (Gand). — **Over giftigheidsbepaling; 7e mededeeling : Toepassing van de hæmolyse der roode bloedlichaampjes (Sur la détermination de la toxicité; 7e communication : Application de l'hémolyse des globules rouges du sang).** (*Handel. 9e Vl. Natuur- en Geneesk. Congres*, 1905, 1906, 9, 33-39.)

Voir la communication de l'auteur parue au *Bulletin* de décembre 1905.

A. J. J. V.

Digitized by Google

VANDEVELDE, A. J. J. (Gand). — **Ueber die Anwendung von biologischen Methoden zur Analyse von Nahrungsstoffen (Sur l'application des méthodes biologiques à l'analyse des substances alimentaires).** (*Biochemische Zeitschrift,* 1906, 1, 1-7.)

L'auteur consacre cette communication de la nouvelle publication de biochimie au résumé de ses recherches sur les déterminations de toxicité et sur les dosages de substances actives par la plasmolyse et l'hémolyse. A. J. J. V.

VANDEVELDE, A. J. J. (Gand). — **Ueber Diffusion von Enzymen durch Cellulosemembranen (Sur la diffusion des enzymes au travers des membranes cellulosiques).** (*Biochemische Zeitschrift,* 1906, 1, 408-412.)

Les enzymes suivantes ont été étudiées : invertine, maltase, lab, zymase et catalase. La cellulose employée était celle de Leune, préparée sous forme de sacs dans lesquels les solutions d'enzymes peuvent facilement être introduites. Les expériences de diffusion ont démontré qu'aucune des enzymes étudiées ne diffuse. Ces substances se comportent donc d'une autre manière que les toxines et les antitoxines. Par contre, les parois animales (membrane intestinale) sont parfaitement traversées par les enzymes étudiées. A. J. J. V.

MICHEELS, H., et DE HEEN, P. (Liége). — **Note au sujet de l'action stimulante du manganèse sur la germination.** (*Bull. Acad. Belgique, Classe des sciences,* 1906, 288-289.)

Les auteurs ont fait germer des grains de froment dans une solution colloïdale de manganèse dans les mêmes conditions qu'ils ont décrites pour l'étain. Les résultats sont plus favorables dans le cas du manganèse que dans le cas de l'étain, le manganèse semblant jouer, sous cette forme, le rôle accélérateur d'un ferment.

A. J. J. V.

HARCKMAN, P. — **Action de l'état particulaire sur les cultures microbiennes.** (*Bull. Acad. Belgique, Classe des sciences,* 1906, 335-340.)

Les expériences exécutées par Harckman et interprétées suivant les théories ioniques de De Heen démontrent que le cuivre divisé introduit dans la gélatine de culture nuit au développement des bactéries ; par contre, une solution particulaire d'étain constitue un activateur pour le développement microbien ; la solution de manganèse est également excitatrice, mais à un degré moindre que l'étain.

A. J. J. V.

Digitized by Google

MICHEELS, H., et DE HEEN, P. (Liége). — **Note au sujet de l'action de l'ozone sur les graines en germination.** (*Bull. Acad. Belgique, Classe des sciences*, 1906, 364-367.)

L'ozone exerce sur les grains de froment en germination une action défavorable; cette action se fait sentir tant sur le poids moyen des plantules que sur la longueur moyenne de la première feuille et des racines; l'action est particulièrement néfaste sur les racines. A. J. J. V.

CHIMIE HYGIÉNIQUE.

VANDEVELDE, A. J. J. (Gand). — **Over het leiden van bronwater als middel om de steden met drinkbaar water te voorzien (Sur l'amenée de l'eau des sources comme moyen d'alimenter les villes en eau potable).** (*Handel. 9e Vl. Natuur- en Geneesk. Congres*, 1905, 1906, 9, 3-7.)

A. J. J. V.

WAUTERS, J. (Bruxelles). — **Rapport sur la réglementation de la vente du beurre renfermant un excès d'eau.** (*Laiterie et élevage*, 1906, 1, 85-92.)

L'auteur considère qu'il serait plus exact que la loi ne fixât pas à 18 % la quantité de non-beurre comprenant l'eau, la caséine et le lactose, mais fixât à 16 % la quantité d'eau à tolérer. Il propose le texte suivant à la Législature : Il est interdit de vendre, d'exposer en vente, de transporter ou de détenir pour la vente des beurres contenant plus de 16 % d'eau. Lorsqu'il sera prouvé que l'excès d'eau a été ajouté au beurre ou qu'il y a été laissé intentionnellement, le beurre sera considéré comme falsifié et le délinquant sera puni des peines prévues par le Code pénal; dans le cas contraire, les peines applicables seront celles prévues par la loi du 4 août 1890. A. J. J. V.

Digitized by Google

VARIÉTÉS

Troisième Congrès international de Laiterie.

Le troisième Congrès international de laiterie aura lieu à La Haye, du 16 au 20 septembre 1907.

Le président du Comité d'organisation est M. Wysman, professeur à l'Université de Leyde, et le secrétaire M. A. J. Swaving, inspecteur au Ministère de l'Agriculture.

Il y aura trois sections :

1. *Législation et réglementation,* comprenant notamment l'examen des méthodes d'analyse chimique du lait, du beurre et du fromage, des modes de contrôle des mêmes produits, etc.

2. *Hygiène.* — Conditions à réaliser dans le débit du lait, hygiène de l'étable, etc.

3. *Industrie.* — Conservation du beurre; ferments purs pour la fabrication des beurres et des fromages, etc.

Les rapports et toutes les autres publications du Congrès seront imprimés dans les langues hollandaise, française, allemande et anglaise, et seront distribués aux adhérents avant le 1er juin 1907, ce qui permettra de les étudier et de les discuter avec fruit.

Les organisateurs, afin d'attirer à leur Congrès le plus d'étrangers possible, ont décidé que la langue officielle sera la langue française; les langues néerlandaise, allemande et anglaise sont cependant admises dans les discussions.

Des excursions seront organisées pendant la durée du Congrès et après celui-ci.

Le montant de la cotisation est fixé à 10 francs.

Les demandes de renseignements et les adhésions sont reçues par M. le Dr Swaving, 88, Lange Voorhout, à La Haye.

Digitized by Google

Digitized by Google

TABLE DES ACTES ADMINISTRATIFS

Admission de nouveaux membres . . . . . 5, 73, 75, 147, 211, 247, 325, 357.

Assemblée générale du 28 janvier. Procès-verbal . . . 76.

Assemblée générale du 29 juillet. Procès-verbal . . . 359.

Bibliothèque. Ouvrages reçus . . . . . 326.

Comité central. Extraits des procès-verbaux . . . . 5, 73, 74, 147, 211, 247, 325, 357.

Compte rendu financier . . . . . 82.

Congrès international de Rome . . . . . 76, 84, 148.

Élection du Comité central et du Bureau . . . . . 73, 83, 84, 211.

Élection du Bureau et des Délégués des Sections . . . 7, 8, 9, 10, 89, 91, 291.

Élection des Commissaires vérificateurs des comptes. . 84.

Élection du Comité de rédaction du *Bulletin* . . . . 76, 358.

Ordre du jour de protestation à propos du Congrès de Rome . . . . . 148.

Rapport sur les travaux et la situation de l'Association . 76.

Rapport sur les travaux des Sections . . . . . 79.

Récompenses accordées aux auteurs des meilleurs mémoires insérés au *Bulletin* . . . . . 83.

Réunion générale des 29 et 30 juillet à Mons . . . . 359.

Section de Bruxelles. Procès-verbaux . . . . . 8, 91, 93, 94, 148, 212, 289, 333, 362.

Section de Charleroi. Procès-verbaux . . . . . 10, 290, 332.

Section de Gand. Procès-verbaux . . . . . 291, 292, 362.

Section de Gembloux. Procès-verbal . . . . . 91.

Section de Liége. Procès-verbaux . . . . . 6, 86, 89, 150, 328, 330, 331, 363.

Section de Mons. Procès-verbaux . . . . . 9.

Digitized by Google

TABLE DES NOMS D'AUTEURS

(Les travaux originaux sont imprimés en caractères italiques.)

André (J.-B.) et **Vandevelde** (A.-J.-J.). Méthodes suivies en Autriche pour l'analyse des denrées alimentaires, 210.

Angenot (H.). Analyse d'un minerai de tungstène-étain, 243.

Bergé (A.). *Le dogmatisme en chimie,* 93.

— *Réactif de la pâte de bois mécanique,* 158.

Bruylants Dosage des essences dans les liqueurs, 418.

Claussot (A.). *Sur l'analyse industrielle des gaz,* 335.

Cosyns (G.). *Procédé de désagrégation pour l'analyse des roches,* 92.

— *Analyse des cendres volcaniques d'Ottajano (Vésuve),* 159.

— *Observations sur les silicates,* 212.

Crismer (L.). *Détermination exacte de la densité des alcools absolus à l'aide de leur température critique de dissolution,* 294, 382.

— Les sciences de la matière en Belgique, 353.

Daels (F.). Réduction de l'isodypnopinacoline α, 68.

Dalebroux (R.) et **Wuyts** (H.). *Une méthode de synthèse d'alcools tertiaires halogénés au moyen d'organo-magnésiens,* 156.

Deckers (A.). *Titrage du zinc d'après le procédé Schaffner. Influence de l'ammoniaque,* 164.

De Heen (P.) et **Michaels** (H.). Action des sels d'aluminium sur la germination, 72.

— — Action du manganèse sur la germination, 419.

— — Action de l'ozone sur la germination, 420.

de Koninck (L.-L.). *Langues admises dans les congrès internationaux de chimie,* 11.

— *Dosage du soufre et de l'acide carbonique dans le gaz d'éclairage,* 328.

— et **Francotte** (G.). *Sur le degré d'oxydation du manganèse obtenu par calcination de ses oxydes en mélange intime avec* Fe^2O^3, 364.

Delacre (M.). Sur la constitution des benzopinacolines, 205,

— Constitution de la pinacoline et de ses dérivés, 205.

— Sur le chlorure d'acétyle comme réactif des alcools pinacoliques, 243.

— Sur l'alcool pinacolique tertiaire, 354.

Digitized by Google

Delaite et **Legrand**. *Détermination des acides gras volatils solubles et insolubles dans le beurre*, 87, 230.

de Molinari (M.) et **Ligot** (O.). L'acide phosphorique soluble dans le citrate des scories de déphosphoration, 244.

De Paepe (D.) et **Lucion** (R.). *Analyse de l'ammoniaque anhydre*, 347.

Dony (O.). *Le courant alternatif et l'électrolyse*, 359.

— et **Van Duuren** (J.). *Dosage de l'acide salicylique*, 362.

Drapier (M.). *Dosage volumétrique de l'argent*, 148.

Duguet (M.). Écarts constatés dans les points de fusion de quelques nouvelles amides dérivant des acides sulfuriques aliphatiques, 206.

Fery. Pyromètre thermo-électrique, 88.

Francotte (G.) et **de Koninck** (L.-L.). *Sur le degré d'oxydation du manganèse obtenu par calcination de ses oxydes en mélange intime avec* Fe^2O^3, 364.

Gedoelst (L.). Des toxines tuberculeuses dans le lait, 71.

Gillet (H.) et **Grosjean** (A.). *Application de la méthode picnométrique à la détermination du poids et du volume des précipités en suspension dans les jus de betteraves*, 253.

Goebel. Sur les propriétés osmotiques des trypanosomes, 208.

Goldschmidt (R.). *Procédé de galvanisation instantanée*, 289.

Grosjean (A.) et **Gillet** (H.). *Application de la méthode picnométrique à la détermination du poids et du volume des précipités en suspension dans les jus de betteraves*, 253.

Guerry (E.) et **Toussaint** (F.). *Dosage de l'acide phosphorique dans les phosphates naturels et les scories de déphosphoration*, 167.

Harckman (P.). Action de l'état particulaire sur les cultures microbiennes, 419.

Hasselder (V.). *Dosage du soufre contenu à l'état de sulfate de zinc dans les blendes grillées*, 89, 163, 330.

— *Sur l'influence des sels ammoniacaux dans le titrage du zincp ar le procédé de Schaffner*, 373.

Henry (L.). *Observations au sujet du composant « alcool »* - $\overset{|}{\underset{|}{C}}$ - OH, 152, 242.

— A propos des explosifs à base de nitroglycérine, 204.

— Sur l'addition de l'acide chlorhydrique à l'oxyde d'isobutylène, 204.

— Observations au sujet de la volatilité dans divers groupes de composés, 242.

— Sur le pentaméthyléthanol et l'hexaméthyléthane, 352, 353.

— Le chlorure d'acétyle et l'acide chlorhydrique comme réactifs des alcools monoatomiques aliphatiques, 353.

— Nouvelles synthèses du pentaméthyléthanol et de l'hexaméthyléthane, 352.

— Quelques réactions synthétiques de la pinacoline, 418.

— Sur les alcools secondaires de l'octane dichotomique, 417.

Digitized by Google

Henseval (M.) et **Vandevelde** (A. J. J.). Répertoire des travaux sur les denrées alimentaires. 356.

Heton (L.). Sur les caractères des beurres, 355.

Huybrechts (M.). *Dosage du zinc par le procédé Schaffner en présence du fer et du manganèse,* 363.

Huyge (C.). Appréciation de la valeur du lait à la ferme. 71.

— A propos du lait amer, 245.

Huyge (C.) et **Marcas** (L.). Conservation du lait jusqu'à l'écrémage, 323.

— Élimination des nitrates par la glande mammaire, 244.

Jacobsen (J.). *Étude sur la structure microscopique de certains alliages du cuivre,* 214.

Lebon. *Théories sur l'évolution de la matière*, 22.

Lecocq. *Emploi d'un désincrustant insoluble dans l'eau, l'aluminate de baryte,* 11.

Legrand. *L'enseignement philosophique dans ses rapports avec les sciences physico-chimiques,* 150.

Legrand et **Delaite**. *Détermination des acides gras volatils et insolubles dans le beurre,* 87, 230.

Leperre (F.). Sur le dosage des hydrates de carbone dans la farine, 356.

Leperre (F.) et **Vandevelde** (A. J. J.). *Sur l'auto-épuration des eaux de rivière,* 343.

Ligot (O.) et **de Molinari**. L'acide phosphorique soluble dans l'acide citrique des scories de déphosphoration, 244.

Lorent (H.). *Les théories du Dr Lebon sur l'évolution de la matière,* 22.

Lucion (R.) et **De Paepe** (D.). *Analyse de l'ammoniaque anhydre,* 347.

Marcas (L.). Contribution à l'étude des laits à ascension lente, 323.

Marcas (L.) et **Huyge** (C.). De l'élimination des nitrates par la glande mammaire, 244.

— Conservation du lait jusqu'à l'écrémage, 323.

Materne (O.). *Détermination des métaux du groupe de l'arsenic*, 46.

Micheels (H.) et **De Heen** (P.). Action des sels d'aluminium sur la germination, 72.

— Action du manganèse sur la germination, 419.

— Action de l'ozone sur la germination, 420.

Nihoul (Ed.). *Emploi de la poudre de peau chromée dans l'analyse des tanins,* 236.

Nouillon. *Dosage du soufre dans les blendes grillées,* 329.

Nolf (P.). Contribution à l'étude de la coagulation du sang, 207.

Reychler (A.). *Contribution à l'étude des composés organo-magnésiens*, 248.

— *Étude des réactions qui donnent naissance aux composés organo-magnésiens,* 249, 314.

Ruwet (E.). Dosage de l'acide phosphorique dans les scories de déphosphoration, 244.

Digitized by Google

Sabatier (P.). *Les métaux ferments en chimie organique,* 13.

Schuyten (M.-C.). Modifications de la température à l'intérieur d'une étuve à dessiccation, 243.

Spring (W.). Sur l'origine des nuances vertes des eaux de la nature, 69.

— Sur un hydrate de soufre, 352.

Swarts (F.). Sur l'acide difluoracétique. 204, 354.

Timmermans (J.). *Le poids moléculaire du chlorure ferrique en solution,* 16.

— *Étude sur les rapports unissant le pouvoir dissociant des dissolvants à leur structure chimique,* 96.

— *Quelques progrès récents dans l'étude des températures critiques de dissolution,* 212.

— *Les rapports de la dissociation des corps dissous et de leur réactivité,* 305.

— *De quelques progrès récents faits dans la connaissance des états critiques,* 386.

Toussaint (F.) et **Guerry** (E.). *Dosage de l'acide phosphorique dans les phosphates naturels et les scories de déphosphoration,* 167.

Van Dam (L.). Unification des procédés employés pour obtenir l'indice Reichert-Meissl, 323.

— *Sur la détermination de la température critique de dissolution du beurre dans l'alcool,* 355, 374.

Vandevelde (A. J. J.). La germination des spermatophytes, 207.

— Détermination de la toxicité des combinaisons chimiques par l'hémolyse du sang, 209.

— Sur l'appréciation de la toxicité des spiritueux à essences par la méthode hémolytique, 210.

— Notes sur les papiers et les encres, 243.

— Sur la diffusion des enzymes au travers des membranes cellulosiques, 419.

Vandevelde (A. J. J.) et **André** (J. B.). Méthodes suivies en Autriche pour l'analyse des denrées alimentaires, 210.

Vandevelde (A. J. J.) et **Henseval** (M.). Répertoire des travaux sur les denrées alimentaires, 356.

Vandevelde (A. J. J.) et **Lejerre** (F.). *Sur l'auto-épuration des eaux de rivière,* 343.

Vandevelde (A. J. J.) et **Wasteels** (C.). Recherche sur les substitutions métalliques, 70.

Vitesse de réaction des phénomènes chimiques, 354.

Van Duuren (J.) et **Dony** (O.). *Dosage de l'acide salicylique,* 362.

Van Laer (H.). *Sur quelques phénomènes de coagulation produits par les borates,* 277.

— Catalyse diastasique du peroxyde d'hydrogène appliquée à l'analyse du malt, 323.

Digitized by Google

Van Laer (H.), **Lafar** et **Wehmer** (C.). Mycologie de quelques boissons alcooliques spéciales, 322.

Wasteels (C.) et **Vandevelde** (A. J. J.). Recherches sur les substitutions métalliques, 70.

— Vitesse de réaction des phénomènes chimiques, 354.

Wauters (J.). *Falsification du beurre par le beurre de coco et l'huile de coton*, 8.

— *Organisation des congrès de chimie appliquée*, 84.

— *Exposé des lois, arrêtés royaux, etc., concernant le commerce du beurre en Belgique*, 333.

— *L'eau dans le beurre. Réglementation et dosage*, 365, 420.

Willems (M.). Sur la recherche du sang par les procédés chimiques, 209.

Wuyts (H.). *Note sur le thiobornéol*, 241.

— Action des disulfures organiques sur les halogéno-organo-magnésiens, 206.

Wuyts (H.) et **Dalebroux** (R.). *Méthode de synthèse d'alcools tertiaires halogénés au moyen d'organo-magnésiens*, 156.

Zuns (E.). Contribution à l'étude des propriétés antiprotéolytiques du sérum sanguin, 208.

— Contribution à l'étude de l'activation du suc pancréatique par les sels, 208, 209.

Digitized by Google

TABLE DES MATIÈRES

(Les travaux originaux sont imprimés en caractères italiques.)

Alcool (*Observation au sujet du composant*), 152, 242.

Alcools absolus. *Détermination de la densité au moyen de la température critique de dissolution*, 295.

Alcools monoatomiques aliphatiques. Le chlorure d'acétyle et l'acide chlorhydrique comme réactifs, 353.

Alcools pinacoliques (Le chlorure d'acétyle comme réactif des), 243.

Alcools secondaires de l'octane dichotomique, 417.

Alcools tertiaires halogénés. *Méthode de synthèse au moyen d'organo-magnésiens*, 156.

Aluminate de baryte. *Emploi comme désincrustant*, 11.

Aluminium (**sel d'**). Action sur la germination, 72.

Amides dérivant des acides sulfuriques aliphatiques. Écart dans les points de fusion, 206.

Ammoniaque anhydre. *Analyse*, 347.

Argent. Dosage volumétrique, 148.

Arsenic (**Métaux du groupe de l'**). *Determination*, 26.

Benzopinacolines (Constitution des), 205.

Betteraves (**Jus de**). *Emploi de la méthode picnométrique à la détermination du poids et du volume des précipités en suspension*, 253.

Beurre. *Falsification par le beurre de coco et l'huile de coton*, 8.

— *Détermination des acides volatils solubles et insolubles*, 87, 230.

— (*Exposé des lois, règlements, etc., sur le commerce du*), 333, 365, 420.

— *Détermination de sa température critique de dissolution dans l'alcool*, 294, 355, 374, 382.

— *Dosage de l'eau*, 365.

— Unification des procédés à employer pour obtenir l'indice Reichert-Meissl, 355.

Beurres (Sur les caractères des), 355.

Blendes grillées. *Dosage du soufre contenu à l'état de sulfate de zinc*, 89, 163, 329, 330.

Bois (**Pâte de**). *Réactif pour la décoler*, 158.

Digitized by Google

Boissons alcooliques (Mycologie de quelques), 322.

Borates (*Quelques phénomènes de coagulation produits par les*), 277.

Cendres volcaniques *tombées à Ottajano. Analyse*, 159.

Chlorure ferrique *en solution. Son poids moléculaire*, 16.

Congrès de chimie appliquée. *Organisation*, 84.

Congrès internationaux de chimie (*Langues admises dans les*), 11.

Courant alternatif et *électrolyse*, 359.

Cuivre (**Alliages du**). *Structure microscopique*, 214.

Denrées alimentaires. Méthodes suivies en Autriche pour leur analyse, 210.

Désincrustant *insoluble dans l'eau*, 11.

Difluorchloracétique (**Acide**). (Sur l'), 204, 354.

Dissociation des corps dissous. *Rapport avec leur réactivité*, 305.

Dissolvants *Étude des rapports unissant leur pouvoir dissociant à leur structure chimique*, 96.

Dissous (**Corps**). *Rapport de leur dissociation avec leur réactivité*, 305.

Dogmatisme en chimie (*Le*), 93.

Eaux. Sur l'origine de leurs nuances vertes, 69.

Eaux alimentaires. *Chiffres limites pour l'appréciation de la qualité*, 292.

Eaux de rivières (*Autoépuration des*), 343.

Eau oxygénée Emploi de sa catalyse diastasique à l'analyse du malt, 323.

Électrolyse et *courant alternatif*, 359.

Encres et papiers. Notes de chimie, 243.

Enseignement philosophique *dans ses rapports avec les sciences physico-chimiques*, 150.

Enzymes. Diffusion au travers des membranes cellulosiques, 419.

Essences. Dosage dans les liqueurs, 418.

Étain-tungstène (Analyse d'un minerai d'), 243.

États critiques (*Quelques progrès récents faits dans la connaissance des*), 386.

Étuve à dessiccation. Modifications de la température à l'intérieur, 243.

Évolution de la matière. *Théories du docteur Lebon*, 22.

Explosifs à base de nitroglycérine. 204.

Farine. Dosage des hydrates de carbone, 356.

Ferments (**Métaux**) *en chimie organique*, 13.

Ferrique (**Chlorure**). *Son poids moléculaire en solution*, 16.

Galvanisation. *Procédé instantané*, 289.

Gaz (*Analyse industrielle du*), 335.

Gaz d'éclairage. *Dosage du soufre et de l'acide carbonique*, 328.

Germination. Action des sels d'aluminium, 72.

Hémolyse du sang (Détermination de la toxicité des combinaisons chimiques par l'), 209.

Digitized by Google

Hémolytique (**Méthode**). Appréciation de la toxicité des spiritueux à essence, 210.

Hexaméthyléthane, 353.

Isobutylène (**Oxyde d'**). Addition de l'acide chlorhydrique, 204.

Isodypnopinacoline. Réduction, 69.

Lait. Appréciation de la valeur à la ferme, 71.

— (Toxines tuberculeuses dans le), 71.

— (Nitrates dans le), 244.

— Conservation jusqu'à l'écrémage, 323.

Lait amer (A propos du), 245.

Laits à ascension lente. Étude, 323.

Levure. *Agglutination par les borates*, 277.

Liqueurs. Dosage des essences, 418.

Magnésiens (**Organo-**) (*Contribution à l'étude des composés*), 248, 249, 314.

Malt (**Analyse du**) par application de la catalyse diastasique du peroxyde d'hydrogène, 323.

Manganèse. Action sur la germination, 419.

Métaux ferments *en chimie organique*, 13.

Microbiennes (**Cultures**). Action de l'état particulaire, 419.

Microscopique (**Structure**) *de certains alliages du cuivre*, 214.

Nitrates. Élimination par la glande mammaire, 244.

Nitroglycérine (A propos d'explosifs à base de), 204.

Organo-magnésiens (**Composés**). *Contribution à leur étude*, 248, 249, 314.

Organo-magnésiens halogénés. Action des disulfures, 206.

Ozone. Action sur la germination, 420.

Pancréatique (**Suc**). Activation par les sels, 208, 209.

Papiers et encres. Notes de chimie, 243.

Pâte de bois mécanique. *Réactif pour la déceler*, 158.

Pentaméthyléthanol, 352.

Phosphorique (**Acide**). *Dosage dans les phosphates naturels et les scories de déphosphoration*, 167.

Phosphorique (**Acide**). Dosage dans les scories de déphosphoration, 244.

— soluble dans le citrate des scories de déphosphoration, 244.

Picnomètre. *Emploi pour la détermination du poids et du volume des précipités en suspension dans le jus de betteraves*, 253.

Pinacoline. Constitution, 205.

— Quelques réactions synthétiques, 418.

Pinacolique tertiaire (**Alcool**), 354.

Pinacolique (**Alcool**). Le chlorure d'acétyle comme réactif, 243.

Poids moléculaire *du chlorure ferrique en solution*, 16.

Digitized by Google

Pyromètre thermo-électrique, 89.

Roches (Analyse des). *Procédé de désagrégation*, 92.

Salicylique (Acide). *Dosage*, 362.

Sang (Coagulation du), 207.

— Recherches par les procédés chimiques, 209.

Sang (Hémolyse du). Emploi pour la détermination de la toxicité des combinaisons chimiques, 209.

Sanguin (Sérum). Propriétés antiprotéolytiques, 208.

Sciences de la matière en Belgique (Les), 353.

Scories de déphosphoration. *Dosage de l'acide phosphorique*, 167, 244.

— — L'acide phosphorique soluble dans le citrate, 244.

Silicates (*Observations sur les*), 212.

Soufre. *Dosage dans les blendes*, 89, 163, 329, 330.

Soufre (Hydrate de), 352.

Spermatophytes (Germination des), 207.

Spiritueux à essences. Appréciation de leur toxicité, 210.

Substitutions métalliques (Recherches sur les), 70.

Tanins. *Emploi de la poudre de peau chromée pour leur analyse*, 236.

Température critique de dissolution. *Emploi pour la détermination de la densité des alcools absolus*, 295

Température critique de dissolution *du beurre dans l'alcool*, 355, 374, 387.

Températures critiques de dissolution. (*Quelques progrès récents dans l'étude des*), 212.

Thiobornéol (*Note sur le*), 241.

Trypanosomes (Propriétés osmotiques des), 208.

Tungstène-étain (Analyse d'un minerai de), 243.

Volatilité dans divers groupes de composés, 242.

Volcaniques (Cendres). *Analyse*, 159.

Zinc. *Titrage par le procédé Schaffner*, 164, 363, 373.

BIBLIOGRAPHIE

Devoldere (G). Analyse chimique quantitative appliquée à l'industrie, 324.

Lucion (R.). Electrolytische Alkalichloridzerlegung mit flüssigen Metallkatoden, 245.

Swarts (F.). Cours de chimie organique, 324.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google